

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I



**CARACTERIZACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN
ATMOSFÉRICA PRODUCIDAS POR PARTÍCULAS EN
SUSPENSIÓN EN MADRID**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR**

Pedro Salvador Martínez

Bajo la dirección de los Doctores:

Begoña Artíñano Rodríguez de Torres
Xavier Querol Carceller

Madrid, 2005

ISBN: 978-84-669-2560-0

© Pedro Salvador Martínez, 2004

***“CARACTERIZACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA
PRODUCIDA POR PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN EN MADRID”***

Pedro Salvador Martínez

TESIS DOCTORAL

- Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I
- Programa de Doctorado: Geodesia, Geofísica y Meteorología

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I

**CARACTERIZACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA PRODUCIDA
POR PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN EN MADRID**

Memoria que para optar al grado de Doctor presenta
Pedro Salvador Martínez

Directores:

Dra. Begoña Artíñano Rodríguez de Torres

Departamento de Impacto Ambiental de la Energía
Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

Dr. Xavier Querol Carceller

Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera"
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Tutora en el Departamento:

Dra. Elvira Zurita García

AGRADECIMIENTOS

Durante el desarrollo de las distintas fases de trabajo que han permitido que la presente memoria salga a la luz, han intervenido de distintas maneras una serie de personas a todas las cuales el autor de la misma, desearía expresar su gratitud.

En primer lugar es necesario mencionar a la Dra. Begoña Artíñano Rodríguez de Torres, ya que fue la persona que confió en mí en un principio para empezar a trabajar en el apasionante campo de la contaminación atmosférica, y que posteriormente y a lo largo de los años, me ha incluido en sucesivos proyectos de investigación dirigidos por ella en el CIEMAT.

Al Dr. Xavier Querol Carceller del Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" del CSIC por compartir conmigo su amplio conocimiento acerca de las partículas atmosféricas y por dirigir con habilidad un vasto proyecto de investigación que involucraba a gran cantidad de gente de distintas instituciones, del cual este trabajo se ha beneficiado enormemente.

Muchas gracias a ambos por dirigir esta tesis.

A la Dra. Elvira Zurita García del Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, por su labor de tutoría y por facilitarme enormemente los numerosos trámites a llevar a cabo en la Universidad.

A mis compañeros del grupo "Contaminación Atmosférica: Caracterización y Estudio de Procesos Físico - Químicos" del CIEMAT, Diana, Lourdes, Manolo, Javier, Juan Carlos, José Manuel, Curro, José Luis, Alberto, José Miguel y Paco, por haber participado de una u otra forma en las distintas fases de trabajo, especialmente la experimental. La experiencia de este grupo y su conocimiento previo de la dinámica atmosférica y de los problemas de contaminación atmosférica en la Comunidad de Madrid, han servido para la elaboración de algunas de las conclusiones obtenidas en este trabajo.

En especial me gustaría agradecerle a Diana G. Alonso el trabajo desarrollado para el acondicionamiento de los filtros y la determinación gravimétrica de concentración de partículas, desarrollado en la fase de muestreo de Escuelas Aguirre. A José Luis Mosquera agradecerle su inestimable ayuda y enseñanzas en las diferentes representaciones gráficas de datos realizadas.

A los Drs. Andrés Alastuey, Sergio Rodríguez y M^a del Mar Viana, del Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" del CSIC, con los cuales he colaborado activamente en el desarrollo de varios proyectos de investigación, agradecerles sinceramente los comentarios, explicaciones y discusiones mantenidos prácticamente a diario. A la Dra. Carmen R. Ruiz del Instituto de Carboquímica del CSIC y a Dña. Silvia Rico del Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" del CSIC, por su colaboración en el análisis de diversos componentes en las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5}.

Numerosos organismos han colaborado en la realización de este trabajo, bien con fondos asignados a proyectos de investigación, aprobados en sus diferentes Planes y Programas de I+D, bien de manera desinteresada proporcionando los datos de calidad del aire, facilitando las labores de muestreo o participando en el tratamiento y análisis de las muestras de partículas. Sin ellas no hubiera sido posible obtener la información utilizada en esta memoria. En este sentido resulta imprescindible hacer mención a las siguientes instituciones:

- Ministerio de Ciencia Tecnología, Planes Nacionales de I+D+I (1998, 2000).
- Comunidad de Madrid, Consejería de Educación, Dirección General de Investigación, Planes Regionales de Investigación (años 2000, 2001).
- Comunidad de Madrid, Consejería de Medio Ambiente, Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental. Agradecerle en concreto a la Jefa de la Sección de Control de la Calidad del Aire, Dña. Laura Crespo, su apoyo en la realización de los muestreos en Alcobendas y el suministro de los datos de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire en la Comunidad de Madrid.
- Ayuntamiento de Madrid, Área de Medio Ambiente, y en concreto al Jefe del Departamento de Calidad Ambiental, D. Salvador Castromil, agradecerles las gestiones realizadas para la utilización del emplazamiento de muestreo en Escuelas Aguirre y la información y datos facilitados relativos a la red de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid.
- Ministerio de Medio Ambiente, Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, quien ha financiado el proyecto "Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en España" en el que se enmarcan los resultados experimentales obtenidos en Alcobendas y una gran parte de los resultados presentados en esta Memoria.

En especial agradecer a D. Pedro de Pablo Ricote y a Dña. Ángeles Cristóbal de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente, su continuo apoyo en el desarrollo de este trabajo.

- Centro Nacional de Sanidad Ambiental del Instituto de Salud Carlos III, Area de Contaminación Atmosférica, en especial a la Dra. Rosalía Fernández Patier y a D. Saúl García do Santos, por haber participado activamente en el acondicionamiento de los filtros de partículas utilizados en los muestreos de Alcobendas y el análisis de ciertos componentes químicos en las muestras de PM_{10} y $PM_{2.5}$.
- Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" de Barcelona, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, coordinador del proyecto "Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en España" y de algunos de los proyectos mencionados en esta Memoria, y con quien en 1997 el CIEMAT inició una fructífera colaboración en el tema del material particulado atmosférico que ha demostrado ser una experiencia sumamente enriquecedora tanto en el terreno científico y profesional como en el de las relaciones personales. El Dr. Angel López Soler, promotor de la creación de la Unidad Asociada en Contaminación Atmosférica entre ambos centros y todo el grupo de investigación en su conjunto, merecen mi más profundo reconocimiento.
- Finalmente el Departamento de Impacto Ambiental de la Energía del CIEMAT y todas las Areas y Grupos del mismo, que han colaborado de una u otra forma en la obtención de estos resultados. En especial el Area de Química Analítica con la realización de algunas determinaciones químicas y el apoyo en diversas facetas relacionadas con el tratamiento de las muestras.

El autor agradece asimismo la contribución realizada por el NASA/Goddard Space Flight Center y el SeaWiFS-NASA Project, en forma de imágenes de satélite diarias puestas a disposición pública a través de Internet. Del mismo modo quisiera agradecer al Dr. Roland Draxler y a sus colaboradores del NOAA Air Resources Laboratory, por proporcionar gratuitamente tanto el modelo de cálculo de retro trayectorias HYSPLIT como los ficheros de datos utilizados en las ejecuciones diarias, y por responder rápida y amablemente a mis dudas y sugerencias.

Desde un punto de vista personal querría dar las gracias a Curro Molero mi compañero de despacho, por su complicidad y sus constantes dosis de humor derrochadas a lo largo de

AGRADECIMIENTOS

estos años. Además de llevarme en coche habitualmente, ha sabido animarme en los momentos más difíciles y ponerme en mi sitio en los de mayor despiste.

También me gustaría dar las gracias a un montón de amigas y amigos por haberme escuchado y apoyado en distintos momentos, desde que comencé a trabajar en el CIEMAT en Marzo de 1997. En particular a Inés, Gema, Marta, Aurora, Isabel, Araceli, Lucine, Quique, Nemesio, José Ángel, Javi, Luís, José Luís, Juanito y Benja. Aunque no aparecen nombradas un montón de personas a las que me unen lazos afectivos, espero que nadie se sienta ofendido por ello.

Y por supuesto a mi madre y mis hermanos, María, Ana y Víctor, a los cuales les dedico este trabajo.

ÍNDICE

	<u>Pag.</u>
INTRODUCCION	1
CAPÍTULO 1. - UNA INTRODUCCIÓN A LAS PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS Y SU INFLUENCIA EN EL MEDIO AMBIENTE	9
1.1 - DEFINICIÓN DE PARTÍCULAS.	9
1.2 - CARACTERÍSTICAS Y PROCESOS DE FORMACIÓN.	9
1.3 - FUENTES Y COMPOSICIÓN DE LAS PARTÍCULAS.	13
1.3.1 Emisiones naturales primarias.	14
1.3.2 Emisiones antropogénicas primarias.	16
1.3.3 Partículas secundarias.	19
1.3.3.1 <i>Compuestos inorgánicos secundarios.</i>	20
1.3.3.2 <i>Compuestos orgánicos secundarios.</i>	24
1.4 – EFECTOS DE LAS PARTÍCULAS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE.	25
1.4.1 Influencia de las partículas en el cambio climático.	25
1.4.2 Efectos de las partículas en la visibilidad.	26
1.4.3 Influencia de las partículas sobre ecosistemas y materiales.	27
1.4.4 Influencia de las partículas sobre la salud.	28
CAPÍTULO 2. - CONTEXTO DEL TRABAJO Y OBJETIVOS	33
2.1 REVISIÓN DE LA LEGISLACIÓN REFERENTE A CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS.	33
2.2 SITUACIÓN ACTUAL EN EUROPA Y ESPAÑA.	38
2.3 OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO.	43
CAPÍTULO 3. - METODOLOGÍA: INSTRUMENTACIÓN Y HERRAMIENTAS DE ANÁLISIS DE DATOS	45
3.1 INTERPRETACIÓN DE SERIES TEMPORALES DE NIVELES DE CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS.	45
3.1.1 Selección de estaciones de medida.	48
3.1.2 Análisis del origen de las masas de aire.	51
3.1.2.1 <i>Descripción del modelo de cálculo de retrotrayectorias de masas de aire.</i>	51
3.1.2.2 <i>Imágenes de satélite analizadas.</i>	59

3.2 DESCRIPCIÓN DE LA FASE EXPERIMENTAL.	62
3.2.1 Métodos de medida de concentración de partículas.	63
3.2.2 Intercomparación entre equipos automáticos y manuales de medida de partículas.	71
3.2.3 Muestreo de partículas en la fase experimental.	72
3.2.3.1 <i>Emplazamiento urbano.</i>	72
3.2.3.2 <i>Emplazamiento suburbano.</i>	73
3.2.4 Tratamiento y análisis químico de las muestras.	74
3.3 PROCEDIMIENTOS DE ANÁLISIS DE DATOS PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS FUENTES DE PARTÍCULAS.	77
3.3.1 Análisis de identificación y contribución de fuentes de partículas.	77
3.3.1.1 <i>Análisis factorial.</i>	78
3.3.1.2 <i>Análisis basado en la regresión multilíneal.</i>	85
3.3.2 Análisis de probabilidad de tiempo de residencia.	89
CAPÍTULO 4. - INTERPRETACIÓN DE NIVELES MEDIOS DE PARTÍCULAS EN MADRID Y SU RELACIÓN CON EL ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE	97
4.1 NIVELES MEDIOS DE CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS EN LA CUENCA AÉREA DE MADRID.	99
4.2 VARIACIÓN ESTACIONAL DE LOS NIVELES DE PARTÍCULAS.	105
4.3 ESCENARIOS DE TRANSPORTE ATMOSFÉRICO Y SU RELACIÓN CON LOS NIVELES DE PARTÍCULAS.	109
4.4 DESCRIPCIÓN DE EPISODIOS DE ALTOS NIVELES DE PARTÍCULAS.	115
4.4.1 Episodios antropogénicos locales.	117
4.4.2 Episodios de transporte de partículas Norteafricanas de origen desértico.	125
4.4.3 Episodios regionales.	132
4.5 ESTUDIO REFERENTE A LA LEGISLACIÓN RELATIVA A CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS EN AIRE AMBIENTE.	138
4.5.1 Superación de valores límite de concentración de partículas en estaciones de medida de la cuenca aérea de Madrid.	139
4.5.2 Influencia de aportes naturales en las superaciones del valor límite diario de PM ₁₀ .	143
4.6 CONCLUSIONES.	146

CAPÍTULO 5. - NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS PARTÍCULAS EN DISTINTOS RANGOS DE TAMAÑO EN MADRID	151
5.1 EL EMPLAZAMIENTO URBANO DE ESCUELAS AGUIRRE. NIVELES DE CONTAMINACIÓN Y FACTORES DINÁMICOS.	151
5.1.1 Niveles de contaminantes en el emplazamiento urbano.	152
5.1.2 Dinámica atmosférica en el emplazamiento urbano.	154
5.1.3 Niveles de concentración de partículas en el emplazamiento urbano.	157
5.2 EL EMPLAZAMIENTO SUBURBANO DE ALCOBENDAS. NIVELES DE CONTAMINACIÓN Y FACTORES DINÁMICOS.	163
5.2.1 Niveles de contaminantes y dinámica atmosférica en el emplazamiento suburbano.	163
5.2.2 Niveles de concentración de partículas en el emplazamiento suburbano.	167
5.3 ANÁLISIS DE NIVELES DE PARTÍCULAS EN ESCUELAS AGUIRRE Y ALCOBENDAS EN RELACIÓN A LA DIRECTIVA 1999/30/CE.	176
5.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO.	178
5.5 CONCLUSIONES.	189
CAPÍTULO 6. - IDENTIFICACIÓN Y CONTRIBUCIÓN DE FUENTES DE PM₁₀ Y PM_{2,5} EN MADRID	193
6.1 ESTUDIO SIMPLIFICADO DE CONTRIBUCIÓN DE FUENTES A LOS NIVELES DE PM ₁₀ Y PM _{2,5} .	193
6.2 IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE PM ₁₀ EN ESCUELAS AGUIRRE.	198
6.3 IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE PM ₁₀ EN ALCOBENDAS.	201
6.4 CONTRIBUCIÓN DE LAS FUENTES A LOS NIVELES DE PM ₁₀ .	203
6.5 PERFILES QUÍMICOS DE LAS FUENTES DE PM ₁₀ .	205
6.6 EVOLUCIÓN ESTACIONAL DE LAS FUENTES DE PM ₁₀ Y PM _{2,5} EN MADRID.	210
6.7 CONTRIBUCIÓN DE FUENTES EN CASO DE SUPERACIONES DEL VALOR LÍMITE DIARIO DE PM ₁₀ Y DE NIVELES ELEVADOS DE PM _{2,5} .	214
6.8 CONCLUSIONES.	218

ÍNDICE

CAPÍTULO 7. - IDENTIFICACIÓN DE REGIONES FUENTE DE APORTES EXTERNOS DE PM₁₀	223
7.1 IDENTIFICACIÓN DE REGIONES FUENTE DE POLVO DESÉRTICO.	224
7.2 IDENTIFICACIÓN DE REGIONES FUENTE DE AEROSOL MARINO.	231
7.3 IDENTIFICACIÓN DE REGIONES FUENTE REMOTAS DE COMPUESTOS INORGÁNICOS SECUNDARIOS.	233
7.4 CONCLUSIONES.	237
CAPÍTULO 8. - CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO	239
8.1 RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES DE ESTE TRABAJO.	239
8.2 FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.	247
8.3 PUBLICACIÓN DE RESULTADOS.	248
REFERENCIAS	253
APÉNDICES	
APÉNDICE I	I
APÉNDICE II	VI
APÉNDICE III	XI
APÉNDICE IV	XXIII
APÉNDICE V	XXVIII

INTRODUCCION

Es un hecho asumido que el desarrollo humano a lo largo de la historia, ha producido una degradación del medio ambiente y la biosfera. La combustión de madera y carbón para la obtención de calor puede considerarse como una de las primeras actividades humanas que produjo la emisión a la atmósfera de especies contaminantes. El efecto más llamativo y que primero se tuvo en cuenta fue la pérdida de visibilidad asociada a la formación de humos y espesas nieblas en estos procesos, las cuales fueron ganando en extensión e intensidad durante la revolución industrial.

La formación de este tipo de nieblas llegó a ser corriente en grandes núcleos urbanos e industriales como Londres o Los Ángeles y se las denominó como “smog” (smoke + fog) sulfuroso, por el alto contenido en compuestos de azufre, o fotoquímico por la existencia de reacciones activadas por la luz solar asociadas a la producción de ciertos elementos que las constituyen (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986). Sin embargo, desde comienzos del siglo XX se empezaron a documentar numerosas situaciones caracterizadas por un aumento en las concentraciones de ciertos contaminantes durante periodos cortos de tiempo, del orden de varias horas o días, durante las cuales se producían aumentos considerables en los niveles de mortalidad y morbilidad. Estas situaciones episódicas se produjeron en lugares bajo la influencia de fuertes emisiones asociadas a la combustión de combustibles fósiles, principalmente entornos urbanos e industriales, unido a condiciones meteorológicas de fuerte estabilidad atmosférica. Ello favorecía la acumulación en las capas bajas de la atmósfera de dichas emisiones, alcanzándose en el aire valores de concentración muy elevados de gases y sustancias consideradas contaminantes. Así, en el valle del Meuse en Belgica durante los 5 primeros días del año 1930 tuvo lugar un episodio de contaminación en el que murieron 63 personas y que afectó a personas de todas las edades en forma de dolor de pecho, tos e irritación de ojos y nariz (Firket, 1936).

También merece la pena destacar el importante episodio de contaminación que tuvo lugar en Octubre del año 1948 en la ciudad de Donora, situada en el Valle Monongahela al Oeste del estado de Pennsylvania en EEUU. La ocurrencia de dicho episodio fue debida en parte a la situación geográfica de la ciudad, en tierras bajas y húmedas y rodeada por colinas, y en parte por un frío anticiclón superficial que permaneció estacionario sobre la mitad Este de los EEUU durante un periodo de 5 días (Ahrens, 1988). Por todo ello se formó una espesa niebla de contaminantes procedentes en su mayoría de una planta de ácido sulfúrico, una fundición de zinc y una acería situadas en las cercanías. Al final del episodio se habían producido 22 muertos

y aproximadamente la mitad de los 14000 habitantes de esta zona habían experimentado algún tipo de enfermedad por efecto de la contaminación atmosférica registrada.

Bien conocido es el episodio que se produjo en Londres entre el 5 y el 9 de diciembre de 1952, en la cual se estimó un exceso sobre la mortalidad esperada de unas 4000 personas en el área metropolitana, incluyendo 2000 muertes más en el Condado de Londres (Ministry of Health, U.K., 1954). La mortalidad afectó principalmente a niños y a personas con problemas pulmonares o cardíacos. Las medidas que se hicieron, indicaron valores muy elevados de concentración de partículas (4.5 mg/m^3) y de dióxido de azufre (1.3 ppm) principalmente.

La producción más o menos frecuente de este tipo de situaciones, motivó la promulgación de legislación exclusiva referente a la calidad del aire e impulsó el desarrollo y avance de estudios exhaustivos sobre contaminación atmosférica. El descubrimiento progresivo de nuevas especies contaminantes y de sus efectos asociados, así como el establecimiento de valores umbrales límite de concentración como prevención de la salud humana, junto a la relación existente con multitud de procesos atmosféricos que intervienen en su formación y eliminación en la atmósfera, certifican la amplitud y complejidad de este campo de trabajo.

En particular y sobre todo cuando se compara con otras especies contaminantes, las **partículas o material particulado atmosférico** resulta ser una de las más difíciles de caracterizar y controlar, por su naturaleza compleja y por la amplia diversidad de las fuentes que las generan. En este sentido pueden tener un origen primario o secundario. Si es primario, se produce la emisión directa a la atmósfera de material particulado por actividades naturales (resuspensión de polvo terrestre, aerosol marino, actividades volcánicas) y antropogénicas (procesos industriales o urbanos, prácticas agrícolas). Por el contrario, las partículas secundarias se forman en procesos de conversión gas-partícula en la atmósfera como ocurre con los sulfatos formados a partir del dióxido de azufre, los nitratos a partir de los óxidos de nitrógeno y distintos compuestos orgánicos secundarios formados a partir de hidrocarburos gaseosos. Según sea el origen de los compuestos gaseosos que dan lugar a estos procesos de formación se podrá hablar de partículas secundarias naturales o antropogénicas.

En cualquier caso el tamaño y composición del material particulado viene determinado tanto por los procesos relacionados con la emisión como por los que pueden tener lugar posteriormente en la atmósfera. Tales procesos involucran multitud de reacciones físico - químicas, procesos de depósito o segregación de las partículas o bien de transporte a larga distancia de las mismas.

Teniendo en cuenta que las partículas de tamaños comprendidos entre aproximadamente 0.1 y 4 μm tienen un tiempo estimado de residencia en la troposfera de hasta 10 días y que en consecuencia pueden ser transportadas distancias de más de 1000 km, puede entenderse que su influencia en multitud de aspectos medioambientales que afectan directamente al ser humano es determinante. En este sentido, junto a la relación existente entre la pérdida de visibilidad y la presencia de partículas en la atmósfera, es conocida la influencia que las partículas ejercen en el balance radiativo terrestre por su capacidad de absorber y dispersar la radiación solar incidente y por el papel fundamental que juegan en la formación de la cubierta nubosa (IPCC, 1996).

Sin embargo, en los últimos años han aparecido evidencias cada vez más contrastadas por multitud de estudios epidemiológicos, de la existencia de una relación causal entre la exposición a corto y largo plazo a niveles de partículas en aire ambiente y serias complicaciones de la salud humana. Según los últimos datos publicados por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2003) puede considerarse probada esta relación causal, estando asociada al parecer a las partículas de tamaño aproximado inferior a 10 μm , las denominadas **PM₁₀**.

Ello ha motivado en la Unión Europea una revisión en los últimos años de la legislación referente a calidad del aire en multitud de aspectos, lo que en lo referente a partículas ha cristalizado en la publicación en Abril de 1999 de la **Directiva 1999/30/CE** que recientemente ha sido traspuesta a la legislación española, a través del Real Decreto 1073/2002.

En concreto la Directiva 1999/30/CE basándose en las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud y en estudios epidemiológicos realizados fundamentalmente en EEUU y en distintos países Europeos, establece valores límite de concentración de PM₁₀ así como la necesidad de medir niveles de concentración de partículas con tamaño aproximado inferior a 2.5 μm , las llamadas **PM_{2.5}**. La adecuación de los valores límite propuestos está aún en revisión e incluso se está considerando la posibilidad de incorporar nuevos valores límite para PM_{2.5}, puesto que algunos estudios consideran que estas partículas más pequeñas que las PM₁₀, presentan asociaciones más robustas con los efectos perniciosos sobre la salud.

Por ello desde su publicación ha existido un alto grado de interés en la Unión Europea y en particular en nuestro país para el estudio y caracterización del material particulado en las fracciones de tamaño PM₁₀ y PM_{2.5}, dada la incertidumbre existente acerca de los niveles de concentración, fuentes y efectos sobre la salud asociados a las mismas.

Ello es debido a que con anterioridad la concentración de partículas se expresaba en función de una serie de parámetros directos o indirectos, partículas en suspensión totales (PST)

y/o humos negros, que no discriminaban en cuanto al tamaño de las partículas muestreadas. Por ello se desconocía la concentración existente de las fracciones de tamaño menores, y que estaban no obstante directamente relacionadas con los efectos sobre la salud humana. Había además una carencia de estudios en entornos específicos, del tipo urbano, suburbano, industrial o rural, acerca de las fuentes que las emiten y de sus contribuciones, todo lo cual está íntimamente relacionado con la caracterización química de las distintas fracciones granulométricas de partículas. Además la Directiva 1999/30/CE presenta una serie de requerimientos para su correcta aplicación, relacionados sobre todo con los equipos de medida de concentración de PM_{10} a utilizar y con la estimación de la contribución de las fuentes naturales a dichos niveles de concentración.

En esta memoria se ha abordado como objetivo el estudio, bajo una perspectiva multidisciplinar, de la contaminación por partículas atmosféricas en suspensión en la cuenca aérea de Madrid. Para ello se han analizado series anuales recientes de datos diarios de concentración de partículas (PM_{10} y PST), obtenidos en distintas estaciones de medida de este área geográfica durante un periodo de 5 años (1996 - 2000). A partir del desarrollo de una fase experimental llevada a cabo en varios emplazamientos en Madrid con diferentes equipos de medida, se han podido obtener nuevas series de datos diarios de concentración, incluyendo en este caso la medida por vez primera en esta región de niveles de $PM_{2.5}$, así como la caracterización química del material particulado en los rangos PM_{10} y $PM_{2.5}$. El análisis estadístico de estos datos ha permitido asimismo profundizar en su origen y caracterizar sus principales categorías o fuentes de emisión, así como estimar los aportes de las fuentes a los niveles de inmisión de este contaminante, obtenidos diariamente en Madrid e identificar regiones fuente remotas de aportes de PM_{10} a dichos niveles. En todo momento se ha tenido en cuenta la problemática existente para la aplicación de la Directiva 1999/30/CE.

El presente trabajo incluye datos y resultados obtenidos en los siguientes proyectos financiados parcialmente por Planes Nacionales o regionales de Investigación:

- Formación y distribución de los contaminantes fotoquímicos en la cuenca aérea de Madrid: caracterización experimental y modelización. (Plan Nacional de I+D CICYT, AMB96-1230)
- Discriminación de aportes externos en los niveles de inmisión de material particulado atmosférico en una red regional de calidad del aire (Plan Nacional de I+D CICYT, AMB98-1044)

- Evaluación de la contaminación atmosférica producida por partículas en suspensión en la Comunidad de Madrid. Identificación de sus fuentes según rangos granulométricos. (I Plan Regional de I+D de la CAM, 07M/0014/1998)
- Caracterización físico - química de las partículas atmosféricas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Madrid. (II Plan Regional de I+D de la CAM, 07M/0017/2000)

El primero de ellos permitió profundizar en la dinámica de transporte atmosférico y en los procesos de formación de contaminación fotoquímica en esta región. Los restantes proyectos permitieron realizar un análisis preliminar de los niveles de contaminación por partículas en la Comunidad de Madrid y obtener datos experimentales en un entorno urbano los cuales han sido utilizados en esta memoria.

Asimismo y de manera especial una gran parte de los datos y resultados aquí expuestos han sido obtenidos a partir del proyecto "Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en España", financiado por el Ministerio de Medio Ambiente y coordinado por el Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" del CSIC. En el marco de este proyecto se realizaron estudios de series temporales de datos y de caracterización química e identificación de fuentes de partículas en diversas áreas geográficas españolas, entre las que se encontraba un entorno suburbano de la Comunidad de Madrid representativo de la zona centro peninsular.

La importancia de este tema de trabajo así como su vigencia y actualidad, quedan de manifiesto en el alto número de presentaciones en congresos especializados y de publicaciones en revistas nacionales e internacionales en materia de medio ambiente. A ello se une el hecho de que estos resultados están siendo utilizados por el Ministerio de Medio Ambiente para la evaluación de la situación de España respecto de los requerimientos de la Directiva 1999/30/CE y el diseño y establecimiento de la futura Normativa europea referente a la contaminación atmosférica por partículas en suspensión.

Brevemente se describe a continuación el contenido de los capítulos que integran esta memoria:

En el **Capítulo 1** se expone una amplia introducción a las partículas atmosféricas, en cuanto a sus características físico - químicas, sus procesos de formación, sus fuentes y los efectos resultantes de su presencia en la atmósfera. En este punto se ha hecho especial énfasis en la influencia de la contaminación por partículas sobre la salud humana.

Puesto que como se ha comentado anteriormente la preocupación derivada de dicha influencia ha motivado un cambio en la legislación medioambiental en la Unión Europea, se ha descrito todo lo concerniente a la contaminación por partículas en el **Capítulo 2**. En el mismo se hace una revisión del estado del arte en cuanto al conocimiento actual de los niveles y fuentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Europa y en concreto en nuestro país, y se especifican los objetivos concretos de este estudio.

El desarrollo de las distintas fases de trabajo llevadas a cabo para la obtención de los resultados presentados en esta memoria se ha expuesto en el **Capítulo 3**. En el mismo se presentan y describen los distintos equipos de medida utilizados y las técnicas de análisis de datos empleadas.

En el **Capítulo 4**, se presentan los resultados del estudio de las series de datos diarios procedentes de las estaciones de medida que operan en la cuenca aérea de Madrid, durante el periodo 1996 - 2000. Su análisis día a día en paralelo con información meteorológica de diversa índole (mapas sinópticos, retrotrayectorias de masas de aire e imágenes procedentes de satélite) ha permitido estimar los niveles medios de partículas registrados en la cuenca, su evolución estacional, la relación con el origen de las masas de aire que a nivel sinóptico afectan a la cuenca, así como la identificación y descripción de episodios característicos de altos niveles de concentración de partículas. También se ha realizado una estimación del cumplimiento de los requerimientos de la Directiva 1999/30/CE durante dicho periodo.

Los resultados concernientes a los niveles de concentración de partículas en distintas fracciones de tamaño y a la caracterización química de PM_{10} y $PM_{2.5}$, obtenidos en el desarrollo de una fase experimental de larga duración se muestran en el **Capítulo 5**. Esta fase de obtención de nuevas series de datos se ha llevado a cabo entre los años 1999 y 2001 en un emplazamiento urbano y en uno suburbano de la cuenca aérea de Madrid

El análisis de los datos de concentración de los distintos componentes químicos con técnicas de base estadística, ha permitido identificar las distintas categorías o fuentes y realizar estimaciones de sus contribuciones a los niveles diarios de PM_{10} y $PM_{2.5}$. Así se han podido analizar las distintas contribuciones en los días en que se han superado los valores límite de concentración de PM_{10} bajo los distintos tipos de episodios de altos niveles identificados anteriormente. Todo ello está incluido en el **Capítulo 6**.

En el **Capítulo 7** se muestran los resultados de un análisis probabilístico de tiempo de residencia que combina información meteorológica y de caracterización química de partículas,

llevado a cabo para la identificación de regiones fuente de aportes externos de PM_{10} a los niveles registrados en Madrid.

Por último en el **Capítulo 8** se trata de sintetizar el conjunto de resultados obtenidos para la obtención de las principales conclusiones derivadas de este estudio. Así se puede estimar el grado de alcance de los objetivos propuestos, para introducir posibles líneas futuras de trabajo que permitan enlazar con la investigación llevada a cabo en esta tesis.

Además se han incluido una serie de **Apéndices** en los que se incluye información de diversa índole en forma de tablas, relativa a meses y años concretos y de datos de concentración de un gran número de componentes químicos.

CAPÍTULO 1. - UNA INTRODUCCIÓN A LAS PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS Y SU INFLUENCIA EN EL MEDIO AMBIENTE

1.1 DEFINICIÓN DE PARTÍCULAS.

Se entiende por **partículas** o **material particulado atmosférico**, cualquier sustancia a excepción del agua pura, presente en la atmósfera en estado sólido o líquido bajo condiciones normales y cuyo tamaño se considera está comprendido entre los 0.002 μm y los 100 μm de diámetro (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986). El límite inferior de este rango de tamaños no está claramente definido porque no hay un criterio aceptado de cuándo un grupo de moléculas forma una partícula, pese a lo cual se han llegado a medir partículas del orden de 0.002 μm . El límite superior corresponde al tamaño de las gotas de llovizna o de arena muy fina.

Los términos **aerosol** y **partícula** se utilizan en general indistintamente, definiéndose los aerosoles como suspensiones relativamente estables de partículas sólidas y líquidas en un gas. La diferencia pues, es la consideración añadida del medio gaseoso que contiene a las partículas.

1.2 CARACTERÍSTICAS Y PROCESOS DE FORMACIÓN.

De las numerosas características físico - químicas de los aerosoles que determinan sus efectos sobre el medio ambiente (tamaño, forma, número, índice de refracción, composición, etc.), es el tamaño una de las más importantes. Su determinación es esencial puesto que por un lado, otras importantes propiedades de las partículas como son el volumen, la masa o la velocidad de depósito gravitacional dependen de él. Por otro, es imprescindible tener en cuenta que los principales mecanismos de formación de partículas, generan partículas en rangos de tamaño determinados y definidos.

Al considerar el tamaño de una partícula generalmente se utiliza como dimensión característica su radio o diámetro como si ésta fuera esférica. Dado que en la naturaleza las partículas presentan en general formas muy irregulares, su tamaño se expresa en términos de un diámetro equivalente o efectivo el cual va a estar relacionado con alguna propiedad física más que geométrica de las mismas. Un diámetro equivalente se refiere al diámetro de una esfera que tiene el mismo valor de una propiedad específica, que la partícula de forma irregular considerada (Baron y Willeke, 1993). De este modo se definen y utilizan distintos diámetros efectivos.

El más utilizado es el llamado **diámetro (equivalente) aerodinámico** el cual se define como el diámetro de una esfera de densidad unidad (1 g/cm^3) con la misma velocidad de depósito gravitacional que la de la partícula que está siendo medida.

La distribución de tamaños de prácticamente todos los aerosoles que se encuentran en la naturaleza es polidispersa, es decir está constituida por una amplia variedad de tamaños. En una serie de estudios en los que se trataba de caracterizar la variación de ciertas propiedades (número, volumen, masa, área superficial) con el tamaño, se puso de manifiesto que es necesario considerar de un modo general que la mayoría de los aerosoles atmosféricos tienen una distribución de tamaño con tres modos (picos o máximos relativos en la distribución), formada por la combinación de tres **distribuciones log-normal** (Whitby, 1973; Willeke y Whitby, 1975; Whitby, 1978). Se considera que una variable tiene una distribución log-normal cuando el logaritmo de la misma sigue una distribución Gaussiana o normal. La modalidad de dichas distribuciones estaría asociada con los mecanismos de formación de las mismas.

Los tres modos se denominaron como el **modo de nucleación** con un diámetro medio aproximado de $0.018 \text{ }\mu\text{m}$, el **modo de acumulación** con $0.21 \text{ }\mu\text{m}$ y el **modo grueso** con $4.9 \text{ }\mu\text{m}$. En la Figura 1.1, se representan esquemáticamente los tres rangos así como sus principales procesos de formación y eliminación.

Partículas en el **rango de nucleación o Aitken** tienen un diámetro inferior a los $0.08 \text{ }\mu\text{m}$ y también se las denomina como **partículas ultrafinas**. Se forman en procesos de combustión, bien por emisión directa o por condensación de gases supersaturados a partículas las cuales forman agregados por coagulación. Este proceso aumenta el tamaño de la partícula aunque no tanto como para poder considerarlas en el rango de acumulación. En vez de eso, el paso de partículas de un rango a otro se produce por coagulación de partículas del rango de nucleación con partículas ya existentes del rango de acumulación, lo cual se ve favorecido por la mayor área superficial de las partículas mayores, y por la gran movilidad de las partículas pequeñas. El modo de nucleación tiene un tiempo de vida relativamente corto a veces del orden de minutos por su rápida coagulación. Este rango contiene a la mayoría del número total de partículas aunque muy poca masa total relativa, por lo que en general no es apreciable en las distribuciones de masa a menos que se hayan obtenido en la cercanía de fuentes de combustión, o en el caso de que la concentración de fondo de partículas en el modo de acumulación sea muy pequeña.

El **modo de acumulación** está constituido por partículas con diámetros comprendidos entre $0.08 \mu\text{m}$ y aproximadamente $2 \mu\text{m}$. Se forman por procesos de conversión de gas a partícula a través de reacciones químicas, por condensación de especies volátiles, por coagulación de partículas más pequeñas y en menor medida por partículas de polvo muy finamente divididas. El ritmo de crecimiento de las partículas por condensación decrece al aumentar el tamaño de las partículas aunque el crecimiento continúa hasta que se produce la eliminación generalmente uno o dos días después. Por ello este modo no se extiende más allá de unos pocos micrómetros de diámetro y permanece separado totalmente del modo grueso. De hecho los rangos de tamaño de nucleación y acumulación constituyen la fracción granulométrica de las denominadas **partículas finas**.

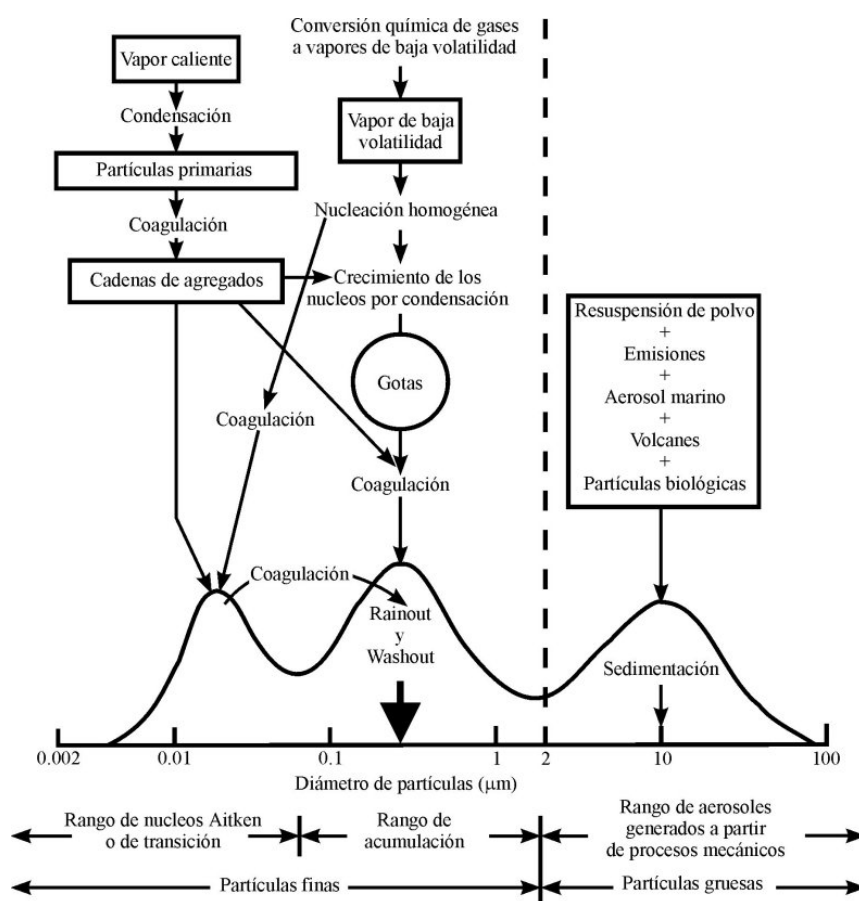


Figura 1.1. Esquema de la distribución de tamaños de partículas y de sus principales procesos de formación y eliminación (adaptado de Whitby, 1978).

Las partículas en el rango de acumulación representan una porción muy pequeña del número total de partículas, en torno al 5% aunque aproximadamente un 50% de la masa total. Puesto que son demasiado pequeñas como para depositarse inmediatamente, su eliminación se produce lentamente principalmente por procesos de **depósito húmedo (rainout-washout)**. En

ese caso las partículas pueden actuar como núcleos de condensación sobre los que se van a formar gotas de agua o cristales de hielo. En la precipitación las partículas se depositan en forma de dichas gotas en lo que se conoce como proceso de **rainout**. El otro tipo de proceso es el llamado de **washout** por el cual durante la precipitación, las gotas de lluvia y los cristales de hielo arrastran en su caída a partículas en suspensión presentes en la atmósfera y las transportan hasta la superficie terrestre. También pueden ser transportadas por efecto de la difusión turbulenta y/o por advección y sedimentarse, lo que se considera un proceso de **depósito seco**.

Recientemente se han presentado evidencias de la existencia de dos modos en vez de uno en el rango de tamaños del modo de acumulación. Estos dos modos han sido denominados como **modo de condensación** y **modo droplet** ("gota") correspondientes a unos diámetros medios de 0.2 y 0.6 μm (John et al., 1990). El modo de condensación contiene productos de condensaciones en fase gas (como la oxidación homogénea en fase gas del SO_2). Meng y Seinfeld (1994) consideran que la formación del modo droplet sería debida a la activación de partículas del modo de condensación, para formar gotas de niebla o de nubes en las que se produciría la oxidación del SO_2 a sulfato. Cuando se produjera la evaporación de la niebla o nube quedaría un aerosol residual con las características del modo droplet. Eldering y Glasgow (1998) confirmaron la naturaleza heterogénea de las reacciones que dan lugar a este modo así como su relación con la formación de sulfatos.

Por último, el **modo grueso** está formado principalmente por partículas generadas por procesos mecánicos, es decir resuspensión de polvo, aerosol marino y por partículas de origen biológico como pólenes o esporas. Por ello su tamaño es relativamente grande desapareciendo de la atmósfera en poco tiempo por sedimentación, excepto en días ventosos en los que hay un aporte de partículas en este rango de tamaños por resuspensión. Las partículas gruesas también pueden eliminarse por washout. En general el tamaño y la composición del modo es variable dependiendo de la naturaleza de la superficie y de las condiciones atmosféricas, especialmente de la velocidad del viento.

Aunque en teoría los tres modos descritos podrían estar presentes en cualquier tipo de distribución de tamaño obtenida en una muestra de aire en la atmósfera, en la práctica no suelen aparecer más de dos modos. Este hecho queda de manifiesto en la Figura 1.2, que representa las distribuciones de número, superficie y volumen para un aerosol urbano típico.

La representación de la distribución de número (Figura 1.2a) está dominada por el modo de nucleación aunque se puede apreciar el modo de acumulación. En la distribución de superficie (Figura 1.2b) se aprecia claramente el modo de acumulación mientras que en la de

volumen (Figura 1.2c) también aparece el modo grueso. Con líneas discontinuas se trata de señalar los diferentes modos por separado.

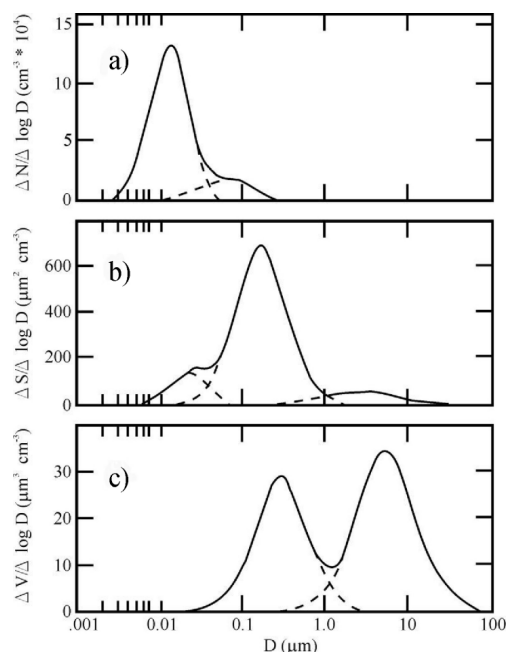


Figura 1.2. Distribuciones de número (a), superficie (b) y volumen (c) en función del tamaño, para un aerosol urbano típico (adaptado de Whitby, 1978).

Una excelente recopilación de los trabajos referentes a las distribuciones de tamaño de aerosoles puede encontrarse en el artículo de Morawska et al. (1999) en el que se muestran ejemplos de distribuciones de número y volumen de partículas en función del tamaño, en entornos de tipo urbano, de tráfico, afectado por emisiones de quema de vegetación, marino, de fondo modificado (en un parque) y de fondo suburbano. Se encontró que en la mayor parte de los casos la distribución de número presenta un modo destacado en el rango de nucleación, no coincidente para los distintos casos, el cual no tiene correspondencia en la distribución de volumen. Ésta tiene características bimodales muy semejantes en todas las distribuciones con un máximo en el modo de acumulación y otro en el modo grueso.

1.3 FUENTES Y COMPOSICIÓN DE LAS PARTICULAS.

La composición química de las partículas que constituyen los diferentes rangos de tamaño, presenta asimismo características propias y definidas en función de los distintos procesos de formación. Estos pueden tener un origen natural o antrópico y en función del tipo de mecanismo, el origen se puede subdividir en primario o secundario.

Del conjunto de las emisiones globales estimadas, $3.4 \cdot 10^9$ t/año según IPCC (1996), se considera que las emisiones primarias naturales representan un 84% ($2.9 \cdot 10^9$ t/año) de las mismas. Por su parte las emisiones antropogénicas representan en torno al 10% de las totales ($0.37 \cdot 10^9$ t/año), de las cuales el 85% son atribuidas a partículas secundarias ($0.26 \cdot 10^9$ t/año) lo que da una idea de su importancia. Pese a que pueda parecer que las emisiones antropogénicas no tienen un peso relevante frente a las naturales, hay que considerar que sus fuentes de emisión están muy localizadas en entornos urbanos e industriales, mientras que las de partículas naturales están mucho más dispersas a lo largo y ancho del planeta. Por ello su influencia sobre el ser humano es si cabe mayor, teniendo en cuenta que más del 60% de la población mundial vive en ciudades y aglomeraciones.

Conviene subrayar que la determinación de la composición química es fundamental, puesto que de un modo general se asume que los componentes químicos presentes en mayor cantidad en una muestra de material particulado, reflejan la composición de las fuentes que afectan al área de medida.

A continuación se van a describir las principales fuentes de partículas tanto naturales como antropogénicas, en base a sus características de emisión y la composición química de las partículas que producen. Puesto que la fracción secundaria de partículas se forma a partir de reacciones complejas en la atmósfera que involucran a distintos gases precursores, los cuales pueden tener un origen natural u antrópico, se le dedicará un apartado específico.

1.3.1 Emisiones naturales primarias.

En general se considera que las principales fuentes naturales de material particulado de tipo primario son la resuspensión de polvo del suelo, las erupciones volcánicas, el aerosol marino y las emisiones biogénicas.

En este apartado destaca la fracción mineral, también denominada "**crustal**" por su relación con los componentes de la corteza terrestre, con origen en las emisiones naturales fugitivas de los suelos. Como es bien sabido, el viento genera partículas en la superficie terrestre por efecto de la fricción y erosión de los materiales que la constituyen. Estas partículas son introducidas en la atmósfera a través de lo que se conoce como **procesos de resuspensión de polvo terrestre** por efecto tanto del viento, como de procesos convectivos con origen en el intenso calentamiento de la superficie terrestre debido a la radiación solar incidente.

La composición química y mineralógica de estas partículas varía de una región a otra dependiendo de las características y composición de los suelos, pero generalmente esta constituida por calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), arcillas (sobre todo caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, e ilita, $\text{K}(\text{Al,Mg})_3\text{SiAl}_{10}(\text{OH})$), feldespatos (KAlSi_3O_8 y $(\text{Na,Ca})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$) y cantidades inferiores de yeso o sulfato cálcico dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y óxidos de hierro como la hematita (Fe_2O_3) entre otros. Este tipo de partículas están caracterizadas por su granulometría predominantemente gruesa, aunque dependiendo de la velocidad de viento pueden encontrarse en la atmósfera partículas minerales en el rango de las finas (Alfaro et al., 1998).

En cualquier caso se considera que las partículas de origen mineral son las principales contribuyentes naturales al aerosol continental de origen primario, puesto que constituyen alrededor del 44% de las emisiones totales (Duce, 1995; IPCC, 1996).

A escala global las principales emisiones proceden de las extensas zonas desérticas del Norte de África, Oriente próximo y Asia central, habiéndose documentado multitud de fenómenos de transporte a larga distancia de partículas de origen mineral procedentes de estas regiones (Merrill et al., 1985; Pacyna y Ottar, 1989; Gatz y Prospero, 1996). Sobre su superficie, el aire está sujeto a un intenso calentamiento lo cual genera una fuerte actividad convectiva. De este modo se crea una capa de mezcla que en el caso del desierto del Sáhara puede extenderse hasta 7 km de altura sobre el suelo (Prospero y Carlson, 1972; Chiapello et al., 1997), dentro de la cual se inyectan importantes cantidades de partículas.

El transporte de partículas de las zonas desérticas del Sáhara y el Sahel en África, hacia el Atlántico Norte, tropical y subtropical ha sido documentado desde hace bastantes años (Carlson y Prospero, 1972; Prospero y Carlson, 1972; Prospero y Nees, 1987; Chiapello et al., 1995, 1997; Swap et al., 1996). Según Prospero y Carlson (1972) entre 25 y 37 millones de toneladas de polvo son transportadas cada año a través del Atlántico por los vientos alisios, en latitudes tropicales.

Sin embargo los procesos de intrusión de masas de aire Norteafricanas con elevados niveles asociados de partículas sobre el continente europeo, también se producen con cierta regularidad afectando especialmente a los países de la cuenca mediterránea (Loÿe-Pilot et al., 1986; Bergametti et al., 1989, 1992; Kubilay y Saydam, 1995; Avila et al., 1997; Querol et al., 1998a; Moulin et al., 1998; Kubilay et al., 2000; Rodríguez et al., 2001). D'Almeida (1986) ha estimado una cantidad de entre 80 y 120 10^6 t/año de polvo procedente del Sáhara, que es transportado hasta Europa.

Por su parte las partículas de origen marino denominadas comúnmente **aerosol marino**, proceden de la evaporación de pequeñas gotas de agua marina, y están formadas principalmente por cloruros de Na, Mg y K y en menor medida por sulfatos asociados a estos mismos cationes. El mecanismo de formación parte de la ruptura de la película líquida que constituye la superficie de las burbujas de aire en el agua marina. Cada vez que una burbuja estalla, esta película se rompe produciéndose aproximadamente 10 partículas de diámetro comprendido entre 2 y 4 μm y aproximadamente 200 partículas de tamaño submicrométrico (Woodcock, 1972). Además el estallido provoca que se forme un chorro de agua en el extremo inferior de la burbuja. El chorro se escinde y forma más partículas. El agua de las gotas se evapora rápidamente, dejando una suspensión de partículas de sal marina. La agitación de la superficie marina por efecto del viento, es otro proceso que incorpora este tipo de partículas en el aerosol atmosférico.

El tiempo de residencia promedio en la atmósfera de los aerosoles marinos es de unos cuatro días. Así en torno al 90% del aerosol de origen marino se deposita sobre los océanos mientras que el otro 10% es transportado hasta las costas introduciéndose en el aire continental (Pueschel, 1995).

En cuanto a las partículas primarias biogénicas, se definen como partículas sólidas en suspensión (muertas o vivas) producidas por organismos vivos, incluyendo microorganismos y fragmentos de cualquier variedad de ser vivo (IGAP-workshop, Geneva, June 1993). Esta definición incluye un amplio espectro de partículas biológicas. Las más pequeñas son los virus ($0.005 \mu\text{m} < r < 0.25 \mu\text{m}$). Las más grandes incluyen bacterias ($r > 0.2 \mu\text{m}$), protozoos ($r > 2 \mu\text{m}$), algas y hongos ($r > 0.5 \mu\text{m}$), restos vegetales ($r > 1 \mu\text{m}$) y granos de pólen la mayoría de los cuales tienen un tamaño superior a los 10 μm de diámetro, pero que pueden experimentar fragmentaciones en la atmósfera produciendo material particulado en el rango de las partículas finas. Existen pocos trabajos relativos a este tipo de partículas, por lo que merece la pena resaltar el llevado a cabo por Matthias-Maser y Jaenicke (1995).

La información existente en cuanto a la composición inorgánica de las partículas producidas en este tipo de procesos es ciertamente escasa. Lo más reseñable sería el inventario de las emisiones globales a la atmósfera de metales, procedentes de fuentes naturales publicado por Nriagu (1989).

1.3.2 Emisiones antropogénicas primarias.

Las principales fuentes de emisión de origen antrópico están asociadas a todo tipo de **instalaciones de combustión** (centrales térmicas, industriales, comerciales y/o residenciales)

para la generación de energía y con el **transporte rodado**. También se producen considerables emisiones por procesos industriales, actividades asociadas a la construcción, minería o cantería, actividades agrícolas incluyendo la quema de biomasa, incendios forestales y otros. En este tipo de procesos se emiten a la atmósfera la mayor parte de los metales en forma de partículas (Nriagu y Pacyna, 1988; Nriagu, 1989).

En los procesos de combustión se suele producir la emisión de material particulado, como resultado de una combustión deficiente e incompleta. Este tipo de emisiones está compuesta principalmente por material carbonoso en el rango de tamaño de las partículas finas. En su mayor parte se trata de **carbón elemental**, también llamado carbono negro o grafito por su conocido aspecto negruzco, el cual es una emisión primaria. También se emiten una serie de compuestos carbonaceos englobados en el término **carbón orgánico**. Estos pueden o bien ser emitidos directamente por la fuente, o formarse por condensación de elementos de baja volatilidad producto de la fotooxidación de ciertos hidrocarburos.

En este sentido las fuentes estacionarias de combustión para la generación de energía han sido históricamente la mayor fuente de partículas en suspensión debido al alto consumo de combustibles fósiles, principalmente el carbón. El uso en las centrales térmicas de carbón de precipitadores electrostáticos con una eficiencia de retención de partículas totales de entre el 99.0 y el 99.8%, unido a un cambio gradual en el tipo y calidad del combustible usado, principalmente gas natural en las nuevas centrales de ciclo combinado, ha producido un descenso notable en sus emisiones de partículas. Sin embargo aún se producen considerables emisiones en forma de cenizas volantes debido a las enormes cantidades de combustible consumido de forma continua (Querol et al., 1996). Además puede constituir una fuente importante de partículas en países o regiones donde el consumo de carbón de baja calidad para uso industrial o doméstico sea todavía una práctica habitual.

Se considera que las centrales térmicas emiten aproximadamente la mitad del total de los metales generados en forma de partículas por el uso de combustibles fósiles. Estos procesos de producción de electricidad y calor son la fuente principal de las emisiones antropogénicas de Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn y V y asimismo de una fracción importante de las de As, Cr, Cu, Mn y Zn (Nriagu y Pacyna, 1988).

En cuanto a los procesos de tipo industrial capaces de generar partículas, son muy numerosos. Las mayores emisiones a la atmósfera de As, Cd, Cu, In y Zn tienen su origen en procesos pirometalúrgicos empleados en la producción de metales no - férricos, como el Pb, Cu y Zn. El tipo de tecnología empleada en las fundiciones, refinerías, etc., el contenido de metales

en los minerales y demás materiales empleados y el tipo y eficiencia de control de emisiones son los parámetros que más afectan a la cantidad de las emisiones. Otro tipo de importantes fuentes antropogénicas de metales están relacionadas con procesos desarrollados a altas temperaturas en el manufacturado del hierro y acero y en la producción de cemento, cerámicas o ladrillos. Querol et al. (2001a) han documentado la importancia de la emisiones de partículas gruesas procedentes del sector de la industria cerámica en la zona de Levante, donde este tipo de actividad adquiere una especial relevancia.

Además de las partículas primarias emitidas en las chimeneas de las instalaciones, en determinados procesos industriales se emiten partículas primarias mediante la manipulación de materiales pulverulentos. A estas emisiones se les denomina fugitivas. Actividades como la construcción, minería, determinados procesos en la fabricación de cerámicas o cementos, o la emisión fugitiva de partículas durante el transporte desde zonas industriales, representan una fuente de partículas asociadas a la manipulación. Este tipo de partículas se encuentran mayoritariamente dentro del rango de tamaños de las partículas gruesas.

En cuanto al tráfico rodado, genera emisiones primarias de partículas tanto en los procesos de combustión en el motor, como por efecto de la abrasión de los neumáticos, de los frenos y del pavimento así como por procesos de resuspensión de polvo del suelo al paso de los vehículos.

Con respecto a las emisiones generadas en la combustión e incluidas en los gases de escape, la distribución de tamaños de las partículas asociadas indica que la mayoría se encuentran en el rango de las ultrafinas, mientras que las partículas generadas por el desgaste de neumáticos, frenos o en la resuspensión de polvo depositado en el firme, se encontrarían principalmente en el rango de las gruesas (USEPA, 1995).

Los vehículos de gasolina con contenido de Pb, emiten cantidades significativas de Pb, Br y Cl particulado. El Pb se encuentra en la gasolina en forma de tetraetilo de plomo, un agente antidetonante y lubricante, el cual durante la combustión reacciona con los elementos depuradores di-cloroetileno y di-bromoetileno ($C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$), lo que produce este tipo de emisiones. Esta clase de combustible dejó de expendirse en nuestro país en el mes de Agosto de 2001. Sin embargo durante buena parte del periodo de estudio que comprende este trabajo, el número de vehículos de gasolina con contenido de Pb en circulación en el territorio nacional era aún considerable, por lo que su contribución pudo ser todavía importante. Se ha sugerido que para los vehículos que utilicen un combustible sin contenido de Pb, los mejores elementos trazadores de sus emisiones serían el Zn, el Br y el Sb (Huang et al., 1994).

Por su parte los vehículos diesel emiten en general partículas en una cantidad mayor que los vehículos de gasolina, y una proporción mayor de carbono elemental, además de cantidades significativas de Cl y Fe (Harrison y van Grieken, 1998). Según Weckwerth (2001), en las emisiones de este tipo de vehículos puede haber añadidas importantes cantidades de Zn, Mo, Ni y Cu.

En el desgaste de neumáticos el elemento emitido más abundante es el Zn, mientras que en el de frenos lo son el Sb, Cu, Mo, Cr, Ba y el Mn (Hopke et al., 1980; Weckwerth, 2001).

Las actividades agrícolas también representan una fuente de partículas primarias en el aire debido al movimiento de las tierras, emisiones de residuos biológicos o la quema de biomasa, a través de pastos o rastrojos así como los incendios forestales provocados, los cuales tienen una incidencia a escala local muy importante.

1.3.3 Partículas secundarias.

En la atmósfera puede producirse la sobresaturación de una serie de especies condensables, a partir de reacciones químicas en su seno que dan lugar a productos con baja presión de vapor. Entonces tiene lugar una transferencia de masa desde la fase gaseosa a la condensada en lo que se conoce como **procesos de conversión de gas a partícula**. Si estos procesos conducen a la formación de partículas nuevas por condensación que posteriormente crecerán por coalescencia, se hablará de **nucleación homogénea**. Si en cambio la condensación se produce sobre partículas ya existentes, se hablará entonces de **nucleación heterogénea**. En ambos casos se producirá un aumento en la masa de las partículas por unidad de volumen, pero sólo en el caso de la nucleación homogénea se producirá un aumento en el número de partículas por unidad de volumen.

Estos procesos están ligados a reacciones químicas en la atmósfera en los que intervienen los gases reactivos, principalmente el dióxido de azufre o SO_2 , los óxidos de nitrógeno o NO_x y distintos vapores orgánicos. Por tanto las partículas secundarias así formadas podrán ser inorgánicas u orgánicas.

La importancia de las partículas de origen secundario radica en que por un lado constituyen una parte importante de las partículas de origen antrópico y por otro lado están contenidas en su mayor parte en el rango de tamaño de las partículas finas.

1.3.3.1 Compuestos inorgánicos secundarios.

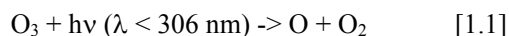
En general los componentes inorgánicos de origen secundario más abundantes en el aerosol atmosférico son los sulfatos, seguidos de los nitratos y los cloruros. Se considera que los compuestos inorgánicos secundarios que con más frecuencia aparecen en el aerosol atmosférico, son el ácido sulfúrico solo o combinado formando sulfato amónico $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, bisulfato amónico $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$ o letovicita $((\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2)$ y el nitrato amónico (NH_4NO_3) (Harrison y Pio, 1983a,b; Harrison y Jones, 1995; Harrison y van Grieken, 1998). Los procesos relacionados con su formación se explican a continuación.

Los **sulfatos** se forman a partir del SO_2 , el cual puede ser emitido directamente a la atmósfera de forma natural como por ejemplo en las emisiones volcánicas, o se puede formar por reacciones en las que intervienen radicales hidroxilo OH y otros compuestos que contienen azufre procedentes del océano o de la corteza terrestre y de las plantas como pueden ser: H_2S , DMS (dimetilsulfuro), CS_2 , COS, metilmercaptanos y otros.

En cuanto a las emisiones antropogénicas de SO_2 tienen su origen principalmente en los procesos de combustión de materiales fósiles (carbón, petróleo, biomasa), de refinado del petróleo y en fundiciones. En general se considera que el DMS procedente de la actividad de los microorganismos y algas en el plancton marino, es el mayor precursor natural del SO_2 , mientras que la combustión de combustibles fósiles es la principal fuente antropogénica.

Los sulfatos se originan a partir de la oxidación del SO_2 a ácido sulfúrico H_2SO_4 , seguida por un proceso de neutralización por amoníaco NH_3 , u otros cationes, el cual puede presentar distintos grados. Además este proceso de neutralización es progresivo por lo que pueden aparecer mezcladas en una misma muestra de aire una serie de sustancias distintas.

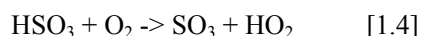
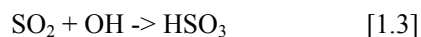
En los procesos de oxidación del SO_2 a H_2SO_4 en fase gas (reacciones homogéneas), ésta se produce fundamentalmente por efecto del radical hidroxilo OH. En estas reacciones interviene la luz del sol puesto que el radical OH, es producido fotoquímicamente por la acción de la radiación solar sobre el O_3 y otros compuestos gaseosos secundarios (HNO_2 , H_2O_2).



Por ello la oxidación presenta variaciones diarias y estacionales por el irregular ritmo de formación de este radical. Según Hidy (1994) los ritmos máximos teóricos de conversión del

SO₂ a H₂SO₄, varían entre 34 y 49% SO₂/24h en primavera-verano y entre 3.1 y 4.7% SO₂/24h en los meses de otoño-invierno.

El mecanismo de oxidación en fase gas del SO₂ a H₂SO₄ por efecto del radical hidroxilo OH es el siguiente :



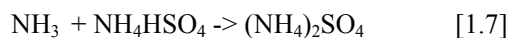
El ácido sulfúrico en fase gas forma rápidamente gotas por nucleación y crece condensando vapor de agua, por coalescencia con otras gotas por efecto del movimiento Browniano y por coagulación con partículas de aerosol ya existentes. De este modo se alcanza una distribución de partículas estable con tamaños variados comprendidos en los rangos de nucleación y de acumulación.

Existen otras vías de oxidación del SO₂ a través de reacciones heterogéneas, en las que tanto el SO₂ como las especies oxidantes (principalmente H₂O₂, O₃ y O₂) se disuelven en gotas de nube, niebla o de aerosoles altamente higroscópicos. La oxidación se produce así en la fase líquida ya que el SO₂ es altamente soluble en agua. La oxidación por H₂O₂ parece ser la que domina en condiciones de pH más bajo (pH < 5), lo cual se puede producir en nubes de vapor de agua, agua de lluvia y aerosoles de origen remoto. La reacción de oxidación por O₃ tiene más importancia en regiones marinas y remotas con un pH relativamente alto (pH > 5) y bajas concentraciones de metales. La oxidación por O₂ puede estar catalizada por Cl, en gotas y aerosoles de sal marina, y por Fe en atmósferas urbanas altamente contaminadas (Foltescu et al., 1996).

Estas reacciones compiten con las reacciones en fase gas si las condiciones de pH, disponibilidad de agentes oxidantes y catalíticos, etc. son las adecuadas. Según los ritmos de oxidación del SO₂ en una nube de vapor de agua calculados por Radojevic (1992), para distintas condiciones de concentración de sustancias oxidantes y pH, el más alto se produce en presencia de O₃ y para pH = 6. Según Clark y Radojevic (1984) las reacciones en fase acuosa dominarían a las reacciones en fase gas en emplazamientos poco contaminados y bajo condiciones de alta humedad relativa.

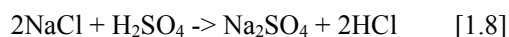
Una vez formado el ácido sulfúrico, bien por un proceso u otro, si hay NH₃ presente se producirá la formación de sulfato amónico (NH₄)₂SO₄. Este es quizás el compuesto secundario

inorgánico más abundante en la atmósfera y uno de los más estables. Se encuentra en el rango de tamaño de las partículas finas.



Conviene mencionar que el NH_3 es el compuesto alcalino más abundante e importante presente en la atmósfera y el papel que juega en la química de los aerosoles es fundamental. Es emitido en estado gaseoso principalmente por efecto de la descomposición de la materia orgánica, y también por la combustión de los combustibles fósiles aunque a menor escala. Es extremadamente soluble en agua y es muy reactivo con los compuestos ácidos por lo cual es eliminado muy eficientemente de la atmósfera al interaccionar con aerosoles acuosos y ácidos.

Si en cambio el ácido sulfúrico entra en contacto con partículas de cloruro sódico NaCl se formará sulfato sódico Na_2SO_4 (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986):



En último caso es posible aunque poco probable, que reaccione con partículas de carbonato cálcico o magnésico formandose sulfato cálcico o magnésico (CaSO_4 o MgSO_4).

En el trabajo de Milford y Davidson (1987), en el que se recopilan y analizan un gran número de distribuciones de tamaño de sulfatos particulados, se muestra que en prácticamente todas las distribuciones estudiadas aparece un pico submicrométrico dominante, el cual refleja la importancia de los procesos de oxidación en fase líquida y gaseosa del SO_2 para formar H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Las distribuciones correspondientes a localizaciones marinas y urbanas/rurales muestran un segundo pico correspondiente a un diámetro de partículas por encima de $1 \mu\text{m}$, debido a la influencia del aerosol de sal marina y de las partículas minerales respectivamente. Los diámetros medios correspondientes a las distribuciones de zonas continentales, marinas, y al conjunto de ellas fueron respectivamente 0.52 , 2.3 y $0.77 \mu\text{m}$.

En cuanto a los **nitratos**, se generan a partir de los óxidos de nitrógeno $\text{NO}_x \approx (\text{NO} + \text{NO}_2)$, los cuales son emitidos tanto por fuentes naturales como antropogénicas. La fuente natural más importante es la actividad bacteriana en el suelo que causa la descomposición de compuestos nitrogenados. También la actividad volcánica puede dar lugar a la producción de óxidos de nitrógeno por la alta temperatura que se produce. Ello es debido a que durante la combustión a elevadas temperaturas el nitrógeno y el oxígeno del aire reaccionan para formar NO y NO_2 . Así la combustión de carburantes a altas temperaturas es la principal fuente

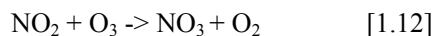
antropogénica de NO. El dióxido de nitrógeno NO₂ es emitido en pequeñas cantidades junto con el NO y se origina además por oxidación del NO en la atmósfera. La combustión de carbón, petróleo y gasolina representa la mayor parte de las fuentes artificiales.



La formación de nitratos parte en primer lugar de la oxidación del dióxido de nitrógeno a ácido nítrico HNO₃. Su principal vía de formación es a través de la reacción en fase gas del NO₂ también con el radical hidroxilo, siendo los ritmos teóricos de conversión superiores al 98% NO₂/24h en primavera-verano y entre el 18 y el 37% NO₂/24h en otoño-invierno (Hidy, 1994):

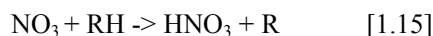


Varios investigadores como Kadowaki (1986), consideran que la oxidación de NO₂ a HNO₃ predomina en fase gas. Sin embargo existe un camino alternativo que tiene lugar en fase acuosa y que involucra al N₂O₅ y al radical nitrato NO₃, que se forma como consecuencia de la reacción del NO₂ con O₃:

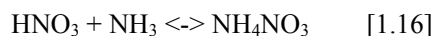


Se considera que este proceso es importante por la noche y en condiciones de alta humedad relativa, puesto que el NO₃ es inestable durante las horas de luz debido a un proceso de fotólisis (Hidy, 1994).

Aún existen otras reacciones que contribuyen a la formación del ácido nítrico a partir del NO₃, en particular aquellas que producen una ganancia de un átomo de hidrógeno de algún compuesto orgánico volátil. Las reacciones con aldehídos son especialmente favorables, (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986):



Una vez formado el ácido nítrico en estado gaseoso, puede reaccionar reversiblemente con NH₃ para formar nitrato amónico NH₄NO₃ (Harrison y Pio, 1983a,b):



Sin embargo según Lazaridis et al. (2002), hasta que todo el sulfato no esté completamente neutralizado por amonio para formar $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, no se formará NH_4NO_3 . Además este elemento es extremadamente volátil, por lo que el NH_4NO_3 sólido recogido en filtros es potencialmente inestable, sobre todo si el filtro se encuentra a una temperatura superior a la ambiental (Harrison y Kitto, 1990). Este tipo de partículas tiene un tamaño comprendido en el rango de las partículas finas (Wall et al., 1988).

En atmósferas marinas o terrestres influenciadas altamente por el mar con bajas concentraciones de NH_3 , la conversión del ácido nítrico a partículas se produce fundamentalmente a través de la reacción sobre la superficie de partículas preexistentes de cloruro sódico en el rango de las partículas gruesas (Ottley y Harrison, 1992) :



La velocidad de esta reacción dependerá del área superficial de partícula disponible así como de la distribución de tamaños de partículas y del coeficiente de acomodación del HNO_3 sobre las partículas de aerosol marino. El nitrato sódico así formado es extremadamente estable en condiciones ambientales normales y se le considera una de las principales vías de eliminación de nitratos. Esta reacción conlleva una reducción del Cl presente en forma de partícula, al transformarse de NaCl sólido a HCl gaseoso (Warneck, 1987). El ácido nítrico gaseoso también puede reaccionar con partículas terrestres gruesas de carbonato cálcico, CaCO_3 y en menor proporción, magnésico MgCO_3 (Wall et al., 1988; Pakkanen et al., 1996a) lo que resultaría en la volatilización de CO_2 y en la formación de nitrato cálcico o magnésico ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$):



1.3.3.2 Compuestos orgánicos secundarios.

Las principales fuentes de precursores de aerosoles orgánicos secundarios son biogénicas y se producen en las grandes masas forestales, en las que importantes cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) son emitidas durante la transpiración de las plantas. Se conocen en torno a 400 VOCs emitidos por plantas incluyendo aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos y alcoholes (Graedel, 1979). La oxidación de algunos de estos vapores orgánicos genera gases con baja presión de vapor los cuales forman partículas a través de procesos de nucleación. Las partículas así formadas se encuentran en el rango de las partículas finas.

Algunos estudios y estimaciones apuntan a una contribución no desdeñable de estos compuestos al aerosol no sólo en áreas forestales sino también en su zona de influencia (IPCC, 2001).

En cuanto a las fuentes antropogénicas de VOCs las más importantes son la manipulación y combustión de materiales fósiles y la quema de biomasa (Piccot et al., 1992). Según Odum et al (1996, 1997a y b) los hidrocarburos no metánicos aromáticos procedentes de la gasolina son también importantes precursores de aerosoles orgánicos secundarios. Por su parte Forstner et al. (1997) caracterizan los procesos de oxidación fotoquímica de hidrocarburos aromáticos de origen antropogénico, para formar compuestos de la familia de los furandianos.

En cualquier caso tanto los procesos químicos relacionados, como su contribución al aerosol atmosférico no están aún claramente determinados.

1.4 EFECTOS DE LAS PARTÍCULAS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE Y EL SER HUMANO.

Las partículas son capaces de ejercer una marcada influencia sobre nuestro entorno y modo de vida desde una escala global, por su influencia en el cambio climático, hasta una más local asociada a la degradación de la visibilidad que pueden producir. Por otro lado las partículas pueden ejercer efectos perniciosos sobre los ecosistemas, las estructuras existentes como edificios o monumentos y lo que es más importante sobre la salud humana, como se verá a continuación.

1.4.1 Influencia de las partículas en el cambio climático.

El aerosol atmosférico a nivel troposférico ejerce un importante papel en el balance radiativo terrestre y por consiguiente sobre el clima global de la tierra. Pese a que en un principio no era tenido en cuenta en los modelos de análisis de cambio climático, actualmente se considera que su influencia es tan importante como la de los gases de efecto invernadero (Preining, 1991) si bien en una escala más pequeña, por efecto del tiempo de residencia en la atmósfera de los mismos.

En cualquier caso la presencia de partículas en la atmósfera, afecta de dos maneras distintas al balance radiativo terrestre. Por un lado actúa directamente sobre la radiación solar incidente a través de procesos de reflexión, dispersión y absorción de la misma, mientras que por otro lo hace de un modo indirecto modificando las características de la cobertura nubosa.

Esto es debido a que las gotas de nube se forman preferentemente sobre pequeñas partículas higroscópicas, que facilitan la condensación de vapor de agua sobre su superficie. Se denominan **núcleos de condensación** y ejemplos de las mismas son las partículas de sal de origen marino o de ácido sulfúrico y nítrico entre otras, sin la presencia de las cuales serían necesarias condiciones de sobresaturación muy por encima del 100% de humedad relativa. Por ello determinan la distribución de tamaños de las gotas y el espesor y tiempo de vida de las nubes, afectando de este modo al albedo planetario.

El efecto combinado de ambas contribuciones o efectos produce un forzamiento negativo de alrededor de -0.5 W/m^2 de promedio global que tiende a enfriar la atmósfera, pese a que ciertos tipos de partículas emitidas en procesos de combustión, como son las de carbono elemental, producen un forzamiento particular positivo (IPCC, 1996). Este forzamiento negativo global asociado a las partículas no puede considerarse como una compensación neta al positivo producido por los gases de efecto invernadero, pues su efecto es espacialmente local y temporalmente limitado debido al escaso tiempo de residencia en la atmósfera de las nubes de partículas (varios días en el mejor de los casos), o del tiempo de vida de la nube en contraste con el de estos gases.

En el caso de las partículas de origen mineral, han sido tradicionalmente ignoradas puesto que se consideraba que su eficiencia de scattering y sus concentraciones eran demasiado bajas como para producir efectos sustanciales sobre el clima global terrestre. Sin embargo se ha demostrado que en determinados casos, los efectos de scattering de las partículas minerales superan a los asociados a las partículas sulfatadas y a los de sal marina cuyas eficiencias de scattering son más altas. Este es el caso de los procesos de transporte de grandes cantidades de polvo procedentes de los desiertos norteafricanos a través del Atlántico, por efecto de los vientos alisios (Li et al., 1996). Otros autores consideran que debería valorarse el forzamiento radiativo debido a las partículas minerales de origen antrópico como las producidas por prácticas agrícolas u otros usos de suelos (Tegen et al., 1996). En cualquier caso el papel que juegan al parecer está todavía por determinar con exactitud.

1.4.2 Efectos de las partículas en la visibilidad.

Entendiendo el concepto de visibilidad atmosférica como la máxima distancia a la cual un objeto es claramente perceptible en el horizonte, esta puede verse afectada por interferencias en el medio existente entre el objeto y el observador. La presencia de partículas en dicho medio provoca una reducción de la luz transmitida debido a los procesos de absorción y dispersión (scattering) asociados a las mismas. La absorción de luz visible es muy efectiva en partículas de

tamaño similar al de su longitud de onda, en torno a 1 μm , mientras que el proceso de scattering lo es en un rango de tamaño de partículas más amplio, entre 0.2 y 2 μm , que correspondería al modo de acumulación. Este es el denominado **scattering Mie** y se considera que es el efecto dominante en el proceso de extinción de la luz frente al de absorción, el cual es responsable de entre un 10 y un 30% de la misma según sea el entorno rural o urbano.

Por ello en los últimos años se han estado llevando a cabo una serie de estudios para estimar el grado de visibilidad en entornos afectados por altas concentraciones de partículas, y para elaborar estrategias de mejora en estos casos, y de preservación en los de entornos no afectados directamente, como por ejemplo los parques naturales (Pitchford et al., 1981; Farber et al., 1994; Horvath, 1995). Una muy reciente revisión del estado del arte de este tema puede encontrarse en Watson (2002).

1.4.3 Influencia de las partículas sobre ecosistemas y materiales.

El depósito de partículas ácidas por vía tanto húmeda como seca es capaz de producir efectos negativos en la superficie terrestre y en la vegetación, tales como la acidificación y la eutroficación (Pelley, 1998; Lazaridis et al., 2002).

Por un lado la combinación de partículas con niebla o lluvia ligera puede formar una gruesa costra en la superficie exterior de las hojas interfiriendo en el proceso de fotosíntesis de la planta, impidiendo la penetración de la luz solar necesaria y perturbando el proceso de intercambio de CO_2 con la atmósfera. De este modo el crecimiento natural de la planta se puede inhibir. Un posible efecto indirecto de las partículas depositadas en plantas es el derivado de que puedan contener compuestos químicos nocivos los cuales puedan ser absorbidos por las tejidos de las hojas o permanecer en su superficie.

Por otro lado el depósito de partículas puede afectar llamativamente a las superficies de los edificios, los monumentos y las obras de arte. Los daños pueden deberse al depósito del material particulado sobre las superficies, lo que deriva en un debilitamiento de los materiales y en un aumento en los costes de su mantenimiento. Pueden producirse asimismo daños químicos cuando las partículas son corrosivas o cuando transportan sustancias corrosivas absorbidas o adsorbidas. En ambos sentidos, tanto las partículas que tienen un alto contenido en carbono elemental como las que tienen un carácter ácido son las que pueden generar mayores daños (Baedecker et al., 1992; Ligoeki et al., 1993; Esbert et al., 2000).

1.4.4 Influencia de las partículas sobre la salud.

Las partículas tanto solas como en combinación con otros contaminantes atmosféricos son consideradas un importante riesgo para la salud. Su introducción en el cuerpo humano se realiza principalmente a través del sistema respiratorio y sus efectos inmediatos más importantes afectan al mismo. Esto es debido a las propias características anatómicas del sistema respiratorio humano el cual se puede clasificar en superior (cavidad nasal, faringe y tráquea) e inferior (bronquios y pulmones). Las unidades menores, los bronquiolos, se encuentran en la profundidad de los pulmones y terminan en aproximadamente tres millones de unidades pulmonares funcionales llamadas alvéolos, a través de cuyas membranas se produce el intercambio de oxígeno y dióxido de carbono con la corriente sanguínea.

En particular se considera que las partículas podrían ejercer un efecto tóxico a través de alguna o varias de las siguientes vías (NAPCA, 1969):

1 - Las partículas podrían ser intrínsecamente tóxicas por sus inherentes características químicas y/o físicas. Tales partículas raramente se encuentran en el aire en concentraciones elevadas. No obstante muchas sustancias tóxicas se hallan presentes en cantidades **traza**, que se definen como aquellos elementos presentes en la corteza terrestre en una proporción del 0.1 por ciento (1000 ppm) o menos. La mayoría de los metales se encuentran en la atmósfera en forma de partículas como elementos traza y muchos de ellos son considerados tóxicos como es el caso del Pb, Hg, As, Cd y otros metales pesados.

2 - En el caso de partículas de naturaleza no tóxica a priori, podrían afectar al organismo interfiriendo en uno o más de los mecanismos que normalmente limpian el tracto respiratorio, impidiendo o retrasando de este modo la eliminación de otras partículas más nocivas. Las respuestas fisiológicas observadas incluyen un descenso en los movimientos ciliares, así como del flujo del mucus en las ramificaciones bronquiales.

3 - Las partículas podrían ejercer de transporte de alguna sustancia tóxica. A través de un proceso de fijación, moléculas de alguna sustancia irritante podrían quedar adheridas a las partículas pudiendo así alcanzar y permanecer en las áreas sensibles de los pulmones (Tepper et al., 1994). El proceso de fijación se puede producir de distintas formas. Cuando la partícula que choca es físicamente atraída y mantenida en la superficie del elemento particulado se habla de adsorción. Quemosorción es el nombre dado a la fijación que implica interacción química entre la molécula que choca y la superficie de la partícula. Si la molécula que choca se disuelve en la partícula se ha producido un proceso de absorción.

La importancia relativa de cada una de estas vías de influencia perniciosa no es del todo conocida aunque la intensidad de los efectos asociados parece depender fundamentalmente de la naturaleza de las partículas consideradas en cuanto a composición y tamaño. Su composición química determinará el grado de toxicidad de la partícula así como su posible capacidad para producir procesos de fijación, mientras que la distribución y el depósito de las partículas en el sistema respiratorio humano varía sustancialmente con su tamaño. De este modo, partículas consideradas como no tóxicas cuando están presentes en la atmósfera en un rango de tamaño del orden de μm , podrían ejercer un efecto dañino si aparecen más finamente divididas, con tamaños del orden de los nanómetros. En este caso podrían depositarse en el interior del tejido pulmonar y producir de este modo una respuesta inflamatoria, como se ha demostrado en pruebas realizadas con animales (Ferín et al., 1990, 1992).

Por ello y sobre la base de trabajos relacionados con la salud e higiene ocupacional se han establecido convenciones internacionales para el muestreo de las fracciones de tamaño de partículas con el fin de evaluar o establecer sus posibles efectos sobre la salud. Estos convenios tratan de ser aproximaciones precisas del comportamiento medio del tracto respiratorio humano. En esencia se ha determinado que la mayor parte de las partículas de diámetro mayor que $10\ \mu\text{m}$ son retenidas en la boca o en la nariz impidiéndose su introducción al sistema respiratorio humano. Las partículas gruesas tienen una mayor probabilidad de ser depositadas en la región bronquial (Miller et al., 1979), mientras que las finas lo tienen de serlo en la periferia de los pulmones especialmente en los bronquiolos y alvéolos donde su eliminación es más lenta (Pinkerton, et al., 1995). Asimismo el depósito de partículas es mayor en pacientes con enfermedades pulmonares obstructivas crónicas (Bennet et al., 1995; Kim and Kang, 1995) y con respecto a personas sanas lo es en mayor proporción en mujeres que en hombres (Kim et al., 1994). Además no varía directamente con la edad pero sí con los niveles de funcionamiento pulmonares y con el ritmo de respiración (Bennet et al., 1994).

Así y tal y como se define en la Norma UNE 77213, se considera a la **fracción inhalable**, como la masa de las partículas totales en suspensión que es inhalada a través de la nariz y la boca. Depende de la dirección y velocidad del aire así como de la velocidad y ritmo de respiración del individuo. La fracción de esta masa que es capaz de atravesar la laringe es denominada **torácica**, mientras que la que es capaz de atravesar las vías respiratorias no ciliadas pudiendo así alcanzar la región alveolar, es llamada **respirable**. La fracción torácica está relacionada con afecciones de las vías superiores como el asma, la bronquitis, etc. Por su parte la respirable lo está con otras asociadas a la parte interna de los pulmones como la neumonía. En el caso de niños pequeños o personas adultas con enfermedades del aparato respiratorio se ha

desarrollado la **fracción respirable de alto riesgo**, centrada en diámetros aerodinámicos más pequeños.

En la Figura 1.3, se muestran las cuatro fracciones de tamaño de partículas. Con excepción de la fracción inhalable, el resto están representadas por curvas log-normales acumulativas.

En Estados Unidos la agencia para la protección del medio ambiente (USEPA), ha determinado dos fracciones de tamaño de partículas en aire ambiente específicamente relacionadas con efectos sobre la salud. Dichas fracciones son las denominadas **PM₁₀** y **PM_{2.5}** y se definen como aquellas partículas con diámetro aerodinámico asociado inferior a 10 y a 2.5 μm respectivamente (USEPA, 1987). Como se aprecia en la Figura 1.3 prácticamente coinciden con las fracciones torácica y respirable de alto riesgo.

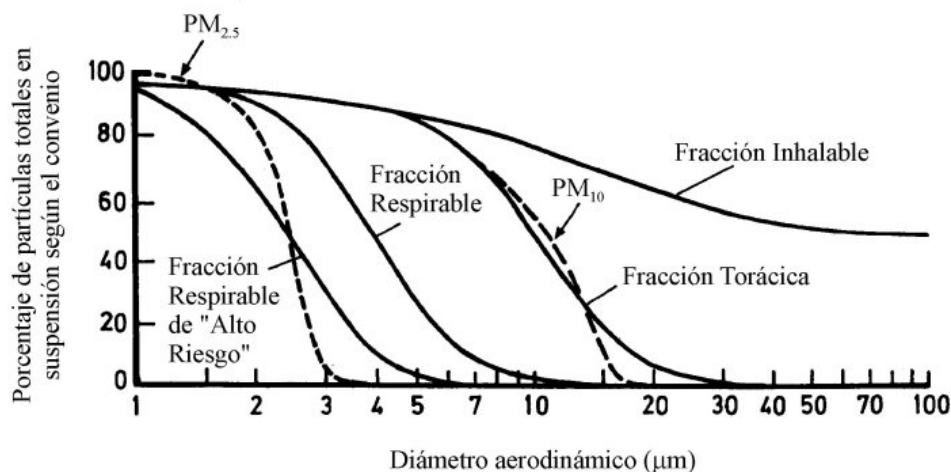


Figura 1.3. Fracciones de tamaño de partículas según los convenios inhalable, torácico, respirable y respirable de alto riesgo, así como las fracciones de tamaño PM₁₀ y PM_{2.5} en relación con las anteriores, expresados como porcentajes de las partículas totales en suspensión, (adaptado de Harrison y van Grieken, 1998).

A la hora de determinar los efectos que sobre la salud humana puede producir la exposición a distintas concentraciones de material particulado, se recurre a estudios epidemiológicos, puesto que es prácticamente imposible reproducir en el laboratorio las condiciones exactas que prevalecen en la atmósfera. En ellos se trabaja con análisis estadístico a partir de datos concernientes a admisiones en hospitales, ausencias del puesto de trabajo y de la escuela, mortalidad y con los datos disponibles de concentración de los contaminantes presentes en la atmósfera durante los periodos de tiempo considerados. Con ello se obtienen relaciones entre incrementos en la concentración de partículas y aumentos en el número de admisiones y

consultas en hospitales y clínicas por afecciones respiratorias o cardíacas como el asma, bronquitis, neumonía, enfisema, etc.

Las asociaciones entre mortalidad o morbilidad y niveles de contaminación obtenidas con este tipo de trabajos sí muestran aumentos de la mortalidad diaria asociados a incrementos temporales de ciertas concentraciones de PM_{10} , en ocasiones junto a las de otros contaminantes, durante situaciones episódicas (Pope et al., 1992; Schwartz, 1996; Woodruff et al., 1997). Los principales afectados por estos aumentos relativos de los niveles de partículas son personas con problemas preexistentes de tipo cardiorespiratorio, puesto que se considera que producen un agravamiento de la enfermedad lo que conduce a la consecuente hospitalización o fallecimiento, o niños de corta edad.

Hay que tener en cuenta que mientras una partícula de $1\ \mu m$ de tamaño de densidad unidad es equivalente a mil partículas de $0.1\ \mu m$ en términos de masa, estas últimas comprenderán en conjunto un área superficial diez veces mayor que la partícula de $1\ \mu m$. Esto indica que un aumento de un 10% de PM_{10} puede representar un incremento porcentual mucho más alto en cuanto a número y área superficial de partículas asociada, y por lo tanto de la carga tóxica que puede representar para el sistema respiratorio (Colls y Micallef, 1997).

Otra serie de trabajos están encontrando asociaciones más consistentes entre mortalidad por efecto de cáncer de pulmón y enfermedades cardiovasculares y los niveles de $PM_{2.5}$, que con los de PM_{10} (Schwartz et al., 1996; Pope et al., 2002). De hecho ya hay autores que consideran a las partículas ultrafinas ($PM_{0.1}$) como las más peligrosas por su aparente mayor capacidad para eludir los mecanismos de defensa del sistema respiratorio humano, y por su alto nivel de concentración en pequeños volúmenes de aire ambiente (Seaton et al., 1995).

Por otro lado se está empezando a considerar el riesgo inherente incluso para individuos considerados normalmente sanos, a la exposición a largo plazo a distintos niveles de partículas (Crosignani et al., 2002). De este modo habría que asumir que existe un riesgo añadido al producido durante situaciones críticas o episódicas en las que se produce un aumento en la mortalidad en personas con problemas de salud preexistentes.

Los datos más recientes en Europa, correspondientes a un estudio realizado en 124 ciudades europeas con una población total estimada de 80 millones de habitantes, indican una mortalidad estimada de alrededor de $6 \cdot 10^4$ muertes por año, por exposición a largo plazo a un exceso de un nivel de concentración equivalente a $5\ \mu g PM_{10}/m^3$ (EEA, 2003).

CAPÍTULO 2. - CONTEXTO DEL TRABAJO Y OBJETIVOS

2.1 REVISIÓN DE LA LEGISLACIÓN REFERENTE A CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS.

Puesto que como se ha visto, existían evidencias notables que asocian el aumento en los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ con efectos nocivos sobre la salud humana, se reconoció la necesidad de establecer cambios en la legislación medioambiental aplicada en los países de la Unión Europea. Por este motivo se redactó la **Directiva Europea 1999/30/CE**, relativa a los valores límite de SO_2 , NO_2 y NO_x , partículas y plomo en el aire ambiente. Esta Directiva junto con la 2000/69/CE relativa a los valores límite de benceno y CO en el aire ambiente, tiene su aplicación en nuestro país a través del Real Decreto 1073/2002, aprobado el 18 de Octubre de 2002. Su objetivo es el establecimiento de valores límites para estos contaminantes y de umbrales de alerta destinados a evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente. Además se pretende evaluar concentraciones representativas presentes en la atmósfera, a partir de métodos y criterios comunes en los países pertenecientes a la UE.

En España, según la legislación vigente hasta Julio de 2001, las concentraciones ambientales de partículas estaban reguladas por los reales decretos 1613/1985 y 1321/1992, que aplican respectivamente las Directivas 80/779/CEE y su posterior modificación la 89/427/CEE del Consejo de la Unión Europea, al territorio español.

Estos establecían normas sobre calidad del aire, relativas a la contaminación por dióxido de azufre y partículas en suspensión. De este modo se fijaban valores límite para concentraciones de SO_2 y valores simultáneos asociados de partículas. El hecho de estudiar y controlar las partículas en conjunción con el SO_2 era debido al alto grado de atención que se le ha prestado a la combustión industrial y doméstica del carbón y de otros combustibles fósiles ricos en azufre, que podían dar lugar a altas concentraciones simultáneas de ambos elementos. Por ello la Directiva establecía valores límite para los dos contaminantes relacionándolos entre si.

En cuanto a las partículas en suspensión, se establecían en un principio valores límite para su concentración, a partir del método de medida de humos negros normalizado. Posteriormente (Real Decreto 1321/1992) se incorporaba la posibilidad de obtener los valores

de concentración por el método gravimétrico. Estos valores límite se muestran en la Tabla 2.1, y en principio podían ser utilizados indistintamente.

El método de los humos negros (HN) está basado en la reducción de la transmisión de la luz, por el aumento de la concentración de partículas en el volumen de aire ambiente considerado. Así se obtiene una medida de la reflectancia de la luz a través de un filtro sobre el que se han recogido partículas durante un periodo determinado de tiempo, el cual es transformado en uno aproximado de concentración de partículas, usando una curva de calibración apropiada. Por su parte **el método gravimétrico** consistía en la recogida de partículas en un filtro, sin discriminación de su tamaño y en la posterior determinación por pesada de la concentración de **partículas en suspensión totales (PST)** así obtenida.

Tabla 2.1. Valores límite de las concentraciones de partículas según la legislación vigente en España hasta Julio de 2001.

Periodo*	Valor Límite para Partículas en Suspensión	
	Método Humos Negros	Método Gravimétrico
Anual	80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Medianas de los valores medios diarios registrados durante el periodo anual)	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Media aritmética de los valores medios diarios registrados durante el periodo anual)
Invernal	130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Medianas de los valores medios diarios registrados durante el periodo invernal)	---
Anual	250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Percentil 98 de todos los valores medios diarios registrados durante el periodo anual)	300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Percentil 95 de todos los valores medios diarios registrados durante el periodo anual)
	No se debe sobrepasar durante más de tres días consecutivos	

*Periodos de referencia: Anual (01/Abril - 31/Marzo) - Invernal (01/Octubre - 31/Marzo)

El método de humos negros, depende fundamentalmente de las propiedades de absorción de la luz de las partículas recogidas por el filtro y no de su masa, proporcionando valores de concentración dominados por el contenido en el filtro de partículas submicrométricas de carbono elemental (Bailey y Clayton, 1982; Edwards et al., 1983). Este método se utilizó de un modo continuo por primera vez en Inglaterra en 1920 con el nombre de British Smoke Shade Method y más tarde en los Estados Unidos bajo el nombre de Coefficient of Haze Method (Chow, 1995), cuando la principal fuente antropogénica de partículas era la combustión de combustibles fósiles, fundamentalmente el carbón.

A través de estudios con túneles de viento se ha estimado que los muestreadores de HN determinan concentraciones para partículas de un diámetro medio de 4.4 μm (Mc Farland et al., 1982).

En la Unión Europea se consideró que los valores límite establecidos eran muy permisivos y los parámetros medidos inadecuados, por lo que era necesario introducir variaciones en la legislación a aplicar. El cambio fundamental se produjo en dichos parámetros, al pasar de medir HN y PST a PM_{10} y $PM_{2.5}$. Es necesario puntualizar que en la Directiva 1999/30/CE se ha considerado equivalente por convenio, el muestreo de la fracción torácica y el de la fracción PM_{10} (Norma UNE-EN 12341) así como el respirable de alto riesgo y el de la fracción $PM_{2.5}$.

Los nuevos valores límite establecidos por la Directiva 1999/30/CE en dos fases de aplicación para las concentraciones de PM_{10} , se muestran en la Tabla 2.2. Asimismo se incluyen los márgenes de tolerancia para los mismos, entendidos como el porcentaje o cantidad en que estos valores límite pueden sobrepasarse con arreglo a las condiciones establecidas. Para el caso de las $PM_{2.5}$ no se establecen aún valores límite, pero según sugiere la Directiva los planes de actuación que se lleven a cabo para la reducción de las concentraciones de PM_{10} , han de tratar de reducir asimismo las de $PM_{2.5}$. Por otro lado se insta a obtener datos representativos de concentraciones de $PM_{2.5}$, en los mismos puntos de muestreo de PM_{10} .

Tabla 2.2. Valores límite de concentración de partículas (PM_{10}) en condiciones ambientales, según la Directiva Europea 1999/30/CE.

	Periodo de promedio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
Fase I				
Valor límite diario para la protección de la salud humana	24 horas	$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10}^*	$15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ reduciéndose en $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ cada año desde el 2003	1 de enero de 2005
Valor límite anual para la protección de la salud humana	1 año civil	$40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10}	$4,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ reduciéndose en $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ cada año desde el 2003	1 de enero de 2005
Fase II				
Valor límite diario para la protección de la salud humana	24 horas	$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10}^{**}	$20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Se derivará de los datos y será equivalente al valor límite de la Fase I.	1 de enero de 2010
Valor límite anual para la protección de la salud humana	1 año civil	$20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10}	$20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ reduciéndose en $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ cada año desde el 2006	1 de enero de 2010

* No podrá superarse más de 35 ocasiones al año

** No podrá superarse más de 7 ocasiones al año

Conviene mencionar que se trata de valores límite indicativos que han de revisarse antes de Diciembre del año 2003, en función de los nuevos estudios que salgan a la luz sobre los efectos de las partículas sobre la salud y el medio ambiente. En el momento de escribir esta memoria el comité de expertos nombrado por la Comisión Europea (**EC Working Group on**

Particulate Matter) estaba elaborando el documento de la Posición Común que servirá de base para un posible cambio de estos valores límite. Es necesario resaltar que dicho comité de expertos ha sugerido recientemente un primer **valor límite diario para PM_{2.5} de 35 µg/m³**, el cual no debería sobrepasarse por encima del 10% de los días del año (CAFE Working Group on Particulate Matter, 2003).

La aplicación en los distintos Estados Miembros de la Unión Europea de los requerimientos establecidos en la Directiva 1999/30/CE concernientes al material particulado, implica la toma de una serie de acciones o medidas en cada uno de ellos.

Para empezar, se ha requerido que las administraciones públicas realizaran una evaluación preliminar de la calidad del aire en relación con los contaminantes considerados, en las áreas de interés. La falta de información existente relativa a los niveles de concentración de PM₁₀ en gran parte de los países, ha derivado en un intento de utilizar las bases de datos disponibles en muchos de ellos de valores de HN y PST, para poder deducirlos. Pese a que se ha intentado demostrar que los valores de HN pueden ser equivalentes a los de PM₁₀ (Muir y Laxen, 1995) a la hora de ser utilizados como indicadores en estudios epidemiológicos, esto ha sido puesto en duda argumentándose que la relación entre ellos es no lineal, dependiendo de procesos atmosféricos y de los procesos de producción de partículas (Mage, 1996; Horvath, 1996). En el trabajo de intercomparación de concentraciones de PM₁₀ y HN llevado a cabo por Hoek et al. (1997a,b) en 14 zonas distintas de 10 países europeos, se ha llegado a la conclusión de que la relación entre valores de HN y de métodos gravimétricos no es constante, variando sustancialmente en tiempo y lugar.

Otro de los grandes problemas que se han planteado en la aplicación de la Directiva 1999/30/CE, está relacionado con el método de medida de PM₁₀. En principio se establece un método de referencia para su muestreo y análisis, descrito en la **Norma UNE-EN 12341**. Este método consta de un cabezal de muestreo específico para la medida de PM₁₀ acoplado directamente con un filtro y un aparato de flujo regulado, seguido por la determinación gravimétrica de la masa captada en el filtro. La Norma describe los tres tipos de cabezal de PM₁₀ permitidos, los cuales son función del sistema de captación de aire (bajo, alto o superalto volumen). Este método de medida se explicará con detalle en el Capítulo 3 de esta memoria.

El hecho de que en muchos países y en particular en muchas redes de medida de España, se utilicen instrumentos automáticos de medida en continuo de partículas u otro tipo de cabezales de PM₁₀ distintos a los descritos en la Norma UNE-EN 12341, requiere la demostración de la equivalencia entre estos equipos y los de referencia. Pese a que no se

contempla el uso de equipos de medida automáticos, la Directiva 1999/30/CE establece que se ofrezca al público información sobre las concentraciones de partículas actualizada diariamente. Utilizando el método de referencia esto no es posible, debido al tratamiento de varios días de duración al que se ha de someter a los filtros recogidos, para obtener el valor de la concentración en laboratorio.

La resolución de esta inconsistencia en los requerimientos de la Directiva, puede pasar por conocer la relación existente entre los equipos de medida automáticos y los de referencia a través de estudios de intercomparación. De este modo se pueden obtener factores de corrección anuales o estacionales para los valores que proporcionen los equipos automáticos. El EC Working Group on Particulate Matter ha reconocido la existencia de estos problemas y ha sugerido utilizar un factor corrector único de **1.3** para los datos medios diarios y anuales proporcionados por los equipos automáticos, hasta que se puedan llevar a cabo ejercicios de intercomparación específicos en cada país (European Commission, 2002). Este grupo de trabajo ha establecido asimismo sugerencias para llevar a cabo intercomparaciones entre equipos automáticos y manuales de referencia, y para estimar si es necesario factores de corrección para los valores obtenidos por los equipos automáticos.

En cuanto a la fracción $PM_{2.5}$, no existen aún métodos de medida de referencia. El método provisional establecido, se basa en el muestreo por aspiración en filtros seguido de determinación gravimétrica.

Por otra parte se requiere que cada Estado Miembro determine específicamente, cuándo se han superado los valores límite de PM_{10} por efecto de fenómenos naturales que hayan podido afectar sobremanera a las concentraciones de fondo existentes, e informe de ello a la Comisión Europea. Ejemplos de este tipo de fenómenos serían las erupciones volcánicas, los incendios forestales, la resuspensión de partículas sedimentadas por efecto de fuertes vientos o una intensa actividad convectiva y el transporte de partículas desde regiones áridas o desérticas. Esta determinación no tiene una fácil aplicación puesto que normalmente los posibles aportes naturales se solapan a los procedentes de las fuentes locales. Para ello se requiere el uso de información suplementaria de carácter meteorológico para determinar los procesos de transporte a larga distancia de partículas de origen natural, así como la caracterización química del material particulado para poder llevar a cabo estudios de identificación de las fuentes y de sus contribuciones de masa.

Parece claro que en cuanto a partículas se refiere, existía un alto grado de incertidumbre en muchos aspectos relacionados con la aplicación de esta Directiva de calidad del aire, en el

momento de hacerse pública. Por ello ha sido necesario realizar una evaluación de las necesidades en relación con su cumplimiento en los países de la Unión Europea. Sin embargo hay que tener en cuenta que tanto las características geográficas, como los procesos meteorológicos y la naturaleza de las fuentes, han favorecido la existencia de diferencias importantes en la composición y los niveles de partículas, entre las distintas regiones de Europa. Estas diferencias pueden repercutir en el grado de cumplimiento de las exigencias de la Directiva y sin duda han de determinar las distintas estrategias que se deban llevar a cabo para la reducción de los niveles de concentración, cuando sea necesario. Por ello es necesario hacer una breve descripción del estado del arte en cuanto al estudio y grado de conocimientos sobre las partículas como contaminante se refiere, en Europa y en concreto en nuestro país.

2.2 SITUACIÓN ACTUAL EN EUROPA Y ESPAÑA.

El mayor número de trabajos realizado en los últimos 20 años sobre partículas atmosféricas en Europa, en cuanto a obtención de niveles de concentración, caracterización química e identificación de fuentes, en principio de PST y más tarde de PM_{10} y $PM_{2.5}$, ha sido llevado a cabo fundamentalmente por grupos de investigación del Reino Unido (Harrison y Pio 1983a,b; Allen y Harrison, 1989; Ottley y Harrison, 1992; Harrison y Kitto 1990; Harrison y Jones, 1995; QUARG, 1996; Harrison et al., 1994, 1996, 1997a,b, 1999; Deacon et al., 1997; APEG, 1999; Malcolm et al., 2000) y Portugal (Pio et al., 1989, 1991, 1996, 1998; Pio y Lopes, 1998; Alves et al., 2001; Almeida et al., 2003).

Además de los ya mencionados, se han publicado más recientemente numerosos trabajos sobre niveles y fuentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en distintos países sobre todo del centro y Norte de Europa, como Alemania (Lenschow et al., 2001; Weckwerth G., 2001), Suiza (Monn et al., 1995; Rössli et al., 2001), Holanda (Roorda-Knappe et al., 1998; Van der Zee et al., 1998), Noruega (Pakkanen 1996; Pakkanen et al., 1996) o Finlandia (Hosiokangas et al., 1999; Pakkanen et al., 2001).

Una serie de estudios que incluyen datos referentes a varios países, parecen indicar la existencia de unos niveles medios de concentración de PM_{10} más altos en los países del centro y Este de Europa frente a los del Oeste y a los países escandinavos. La diferencia sustancial estaría relacionada con las emisiones de carácter antropogénico generadas en Otoño - Invierno, mientras que por otro lado en los meses de Verano los valores de concentración se reducen sensiblemente en estos países (Hoek et al., 1997b; Houthuijs et al., 2001).

Esta tendencia anual media con mayores valores de concentración de PM_{10} en los meses de Otoño - Invierno frente a los obtenidos en los meses de Verano, ha sido identificada con anterioridad en entornos urbanos y rurales de Suiza (Monn et al., 1995) y del Reino Unido (QUARG, 1996).

Sin embargo también se producen diferencias entre regiones, en las características de las fuentes de emisión antropogénicas. Según Schaap et al. (2002) el ratio NO_3^-/SO_4^{2-} es más alto en los países del Oeste que en los del Este y Norte de Europa. Esto probablemente es debido a unos mayores niveles de emisión de NO_x asociados a los mayores niveles de tráfico frente a los de SO_2 en los países del Oeste, por un descenso en el consumo de carbón en las distintas instalaciones de combustión.

Estos datos parecen estar de acuerdo con el inventario de emisiones de partículas en Europa obtenido por el TNO (Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation, 1997). En él se han publicado datos de emisiones de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y $PM_{0.1}$ durante los años 1990 y 1993 en procesos de combustión estacionarios e industriales, las producidas en el sector transporte, en la incineración de residuos y en algunas actividades de tipo agrícola.

Por países las mayores contribuciones procedían de la Europa del Este. Estos han contribuido en un 60% a las emisiones de PM_{10} y $PM_{2.5}$, sin considerar a la parte europea de la antigua URSS, la cual ha sido la principal emisora de partículas en los 3 rangos considerados, seguido de Polonia y la antigua RDA. Ello es debido a las importantes cantidades de combustibles fósiles que aún emplean en los procesos de combustión en fuentes estacionarias, unido a la falta de tecnologías de reducción de emisiones en estos procesos. Puesto que estas tecnologías no son tan efectivas con las partículas más pequeñas, la contribución global de estos países a las emisiones de $PM_{0.1}$ en comparación a las de PM_{10} y $PM_{2.5}$ ha sido menor, de un 43%. Esto se ha visto reflejado en los datos de contribución de fuentes donde se aprecia que los procesos de combustión han contribuido en un 37% a las emisiones de partículas en los países del Oeste de Europa, en un 76% en los de Europa central y del Este y en un 67% en la antigua URSS. En contraste la contribución a las emisiones del tráfico rodado ha sido comparativamente más alta en los países del Oeste (en torno al 30%).

Conviene tener también en cuenta la posibilidad, de que se puedan producir aportes transfronterizos de partículas por fenómenos de transporte a larga distancia. Estos han sido identificados como una importante contribución a los niveles ambientes de PM_{10} en algunas zonas de Europa. King y Dorling (1997) y Stedman (1997) han estudiado episodios en los que

se han registrado simultáneamente altos valores de PM_{10} en zonas urbanas y rurales en el Reino Unido. El alto contenido existente en partículas secundarias (principalmente sulfatos y nitratos), con niveles similares en regiones urbanas y rurales, así como el análisis de la dinámica de la atmósfera durante estos episodios, les ha permitido relacionarlos con procesos de transporte desde el Centro y Este de Europa. Por su parte Lenschow et al. (2001), mostraron que el 50% de la concentración de fondo de PM_{10} obtenida en Berlín, está asociada a fenómenos de transporte a larga distancia de compuestos inorgánicos secundarios y de partículas de origen natural. Incluso se han detectado y examinado casos puntuales de procesos de transporte de polvo de los desiertos del Norte de África, en países tan distantes como Holanda (Reiff et al., 1986), el Reino Unido (Ryall et al., 2002) o Suecia y Finlandia (Franzén et al., 1994). En el caso de las partículas de polvo del desierto es sabido que aunque en la región de origen cubren un amplio espectro de tamaño, hasta $100\ \mu m$, tras sufrir un proceso de transporte a larga distancia sólo permanecen en suspensión las de tamaño inferior a $10\ \mu m$ (Seinfeld y Pandis, 1998). Por ello hay que asumir que van a poder afectar a los niveles de concentración de PM_{10} , registrados en superficie en aquellos países que se vean afectados por este tipo de procesos.

Por otro lado los países del Sur de Europa situados en la cuenca mediterránea (fundamentalmente España, Italia y Grecia), presentan marcadas diferencias con respecto al resto de los países de Europa, fundamentalmente en los periodos de Primavera - Verano. Los bajos niveles de precipitación que se producen durante estos periodos favorecen la acumulación de las partículas presentes en la atmósfera, ocasionando el que se puedan alcanzar elevados niveles de concentración. La cercanía con el continente Africano, determina asimismo una mayor incidencia de los procesos de transporte de polvo de origen desértico. Por ello es de esperar que se produzcan mayores niveles de PM_{10} en periodos de Primavera - Verano en los países de la cuenca mediterránea, que en el resto de los países del continente, con una contribución importante de las fuentes naturales.

Sin embargo los trabajos publicados en los últimos 10 - 15 años en esta zona se han referido fundamentalmente a la incidencia de fenómenos de transporte de polvo sahariano en las regiones oriental (Kubilay y Saydam, 1995; Kubilay et al., 2000) y central de la cuenca mediterránea (Loÿe-Pilot et al., 1986; Bergametti et al., 1989, 1992). En cuanto a la caracterización físico-química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ existe mucha menos información aunque hay algunos trabajos recientes en Italia y Grecia (Marcazzan et al., 2001; Voutsas et al., 2002). Estos últimos demostraron los altos niveles medios existentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$, por encima de 70 y $50\ \mu g/m^3$ respectivamente, en entornos urbanos mediterráneos como Milán o Tesalónica.

En el caso particular de la Península Ibérica, sus grandes extensiones de terreno árido y semiárido, sobre todo en las regiones centrales y meridionales, es sabido que constituyen una fuente importante de partículas de polvo terrestre (Font, 1983). El elevado grado de radiación solar directa que se produce principalmente en los meses de Verano, propicia el intenso calentamiento y desecación del suelo, lo que facilita su erosión y la introducción en la atmósfera de partículas de polvo por fenómenos convectivos de resuspensión. Por otro lado se ha observado la existencia de fenómenos a meso escala en cuencas geográficas y áreas costeras determinadas, de formación de ciclos locales de viento, que favorecen la recirculación de masas de aire y la acumulación de las especies contaminantes emitidas a lo largo de periodos de duración variable (Millán et al., 1991, 1992, 1996, 1997; Martín et al., 1991; Plaza et al., 1997, 1999; Pujadas et al., 2000).

En cuanto a la situación de nuestro país en lo referente a concentración de partículas, durante el periodo 1990 - 1998 las únicas estaciones que midieron PST por el método gravimétrico, pertenecían a redes de calidad del aire de Andalucía, Aragón y Cataluña (MIMAM, 2001). En todos los casos han presentado valores elevados con superaciones frecuentes de los valores límite. Sin embargo no se ha dispuesto de series de datos relativamente completas, como para poder estimar la evolución de este parámetro. A partir del año 1998, el número de estaciones que lo empezaron a medir aumentó de forma considerable. En el caso de HN, las Comunidades con estaciones que han presentado una mejor cobertura de datos durante el periodo 1990 - 1998 han sido Asturias y Cataluña, superando muchas de las mismas el valor límite de forma constante.

En cuanto al PM_{10} , la cobertura existente de series anuales de datos, es muy escasa puesto que muy pocas estaciones han incorporado equipos para la medida de este parámetro durante el periodo 1990 - 1998. Destacan los elevados valores alcanzados en Madrid, Cádiz, Huelva y Sevilla. Andalucía y Madrid parecen ser las Comunidades con mejor cobertura de datos de PM_{10} (MIMAM, 2001).

Junto a estos datos obtenidos por las redes de calidad del aire existentes en las distintas comunidades, existen algunas publicaciones referentes a la caracterización de PST emitidas por la central térmica de Teruel (Querol et al., 1996, 1998a,b), a fenómenos de resuspensión de PST en el área de Palomares (Iranzo et al., 1994), a la caracterización de sus fuentes a partir de análisis cluster en Valladolid (Sánchez y Ramos, 1987) y de algunos metales traza asociados en Cartagena (Moreno-Grau et al., 2000). También hay algunos trabajos referentes a concentraciones de diversos metales en distintas fracciones de tamaño en Sevilla (Fernández et al., 2001, 2002).

En el caso particular relativo al área de Madrid hay que destacar el trabajo de Serrano et al. (1989), en el que muestran la existencia de una tendencia a la disminución de las emisiones de SO₂ y partículas, más clara para las partículas, durante el periodo correspondiente a los meses de Noviembre a Marzo para los años 1979 a 1985. Utilizaron los datos de las estaciones de medida automáticas de la Red del Ayuntamiento de Madrid y concluyen que las medidas tomadas por el mismo desde 1982, encaminadas a reducir las emisiones de especies contaminantes con origen en los sistemas de calefacción y agua caliente alimentados por carbón y fuel oil, resultaron ser efectivas. Esta tendencia decreciente parece desaparecer en la evaluación posterior que Serrano et al. (1997), han realizado de su trabajo, extendiendo el periodo de análisis hasta 1989. Los autores han considerado que un aumento en el número de sistemas de calefacción instalados en Madrid así como de vehículos diesel, podría haber enmascarado la posible eficiencia de las medidas tomadas por el Ayuntamiento.

Por su parte Santamaría et al. (1990) han determinado las distribuciones del contenido de varios metales (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni y Pb) por tamaño, presentes en las partículas de la atmósfera de Madrid. Las distribuciones obtenidas resultaron ser bimodales, encontrándose que los elementos más tóxicos (Ni, Cd y Pb) se presentaban en un contenido mayor en los rangos de tamaño más pequeños, por debajo de 1 µm. Hernández et al. (1992) han desarrollado modelos estadísticos de pronóstico para los valores de concentración diarios del contenido de Fe y Pb en el material particulado, a partir de medidas en un entorno semiurbano de Madrid.

En el estudio realizado por Climent-Font et al. (1994) se han sugerido una serie de aspectos relevantes relativos a la contaminación por partículas en Madrid. Realizaron una serie de muestreos de partículas en diferentes periodos del año 1992, en un emplazamiento netamente urbano de la ciudad. Por medio de la técnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission), analizaron una serie de elementos presentes en las muestras determinando su concentración relativa. La principal fuente identificada con la producción de partículas fue el tráfico rodado, tanto por los efectos de resuspensión de partículas terrestres, como por las emisiones de partículas primarias y/o de los gases precursores de secundarias por los tubos de escape del motor.

Como puede verse hasta el momento de la publicación de la Directiva Europea 1999/30/CE, la información con respecto a la caracterización de la contaminación por partículas en los rangos PM₁₀ y sobre todo PM_{2.5}, en España y en concreto en el área de Madrid, era dispersa, limitada y en la mayor parte de los casos incompleta. Ello ha promovido el desarrollo de una serie de proyectos de investigación sobre los niveles y características del material particulado PM₁₀ y PM_{2.5} en nuestro país. Como resultado de estos proyectos, existen trabajos

publicados recientemente, asociados a emisiones en entornos urbanos e industriales de las regiones del Este (Querol et al, 2001a,b; Rodríguez et al., 2002a,b), Sur (Querol et al., 2002a) y Norte de la península (Viana et al., 2003). Por su parte las publicaciones de Rodríguez et al. (2001) y Viana et al. (2002) se han centrado fundamentalmente en la descripción e impacto de los procesos de intrusión sahariana sobre los niveles de concentración de PST y PM_{10} en distintas zonas del Levante español y de las Islas Canarias respectivamente.

En cuanto a los principales resultados obtenidos en el desarrollo de los proyectos de investigación realizados en el área de Madrid, se han expuesto pormenorizadamente en esta memoria, algunos de los cuales han sido ya publicados o están en fase de publicación (Artiñano et al., 2001a,b, 2003, 2004; Querol et al., 2003, 2004; Salvador y Artiñano, 2000; Salvador et al., 2001, 2003a,b, 2004).

2.3 OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO.

Los objetivos que se han planteado para el desarrollo de este trabajo han sido los expuestos a continuación:

- La determinación de niveles medios y de fondo, variaciones estacionales y anuales, así como la identificación de situaciones episódicas de altos niveles de concentración, a partir del análisis de las series históricas disponibles de partículas obtenidas en las redes de calidad del aire que operan en la región de Madrid y en su entorno más próximo.
- La obtención de nuevas series temporales, que incluyan por primera vez en Madrid la medida simultánea de PM_{10} y de $PM_{2.5}$ en entornos característicos y la caracterización química de las partículas en ambas fracciones de tamaño, a través del análisis de sus principales componentes e iones.
- La estimación del grado de cumplimiento de los requerimientos de la Directiva 1999/30/CE, para concentraciones de partículas en aire ambiente. En este sentido se ha tratado de determinar la influencia en los valores de concentración de partículas obtenidos en superficie de los aportes externos de partículas naturales por procesos de transporte a larga distancia. Asimismo se ha intentado llevar a cabo una valoración de la respuesta de distintos métodos de medida de PM_{10} frente al método de referencia propuesto en la Directiva 1999/30/CE.

- Finalmente y como paso previo a la elaboración de posibles estrategias dirigidas a la reducción de los niveles de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en un futuro próximo, se ha tratado de estimar las contribuciones de las distintas fuentes de partículas y de identificar aquellas regiones fuente remotas, susceptibles de afectar a los niveles de concentración de partículas registradas en la cuenca de Madrid, a través de procesos de transporte a larga distancia.

CAPÍTULO 3. - METODOLOGÍA: INSTRUMENTACIÓN Y HERRAMIENTAS DE ANÁLISIS DE DATOS

Los objetivos expuestos en el capítulo anterior se han pretendido alcanzar a partir del desarrollo de las siguientes fases de trabajo:

- La recopilación y estudio de las series temporales de valores de concentración de partículas y de otros contaminantes, obtenidos en las redes de calidad que operan en la cuenca de Madrid en los últimos años (periodo 1996 - 2000) y en distintos entornos, así como el análisis diario de las especies contaminantes y de información meteorológica suplementaria.
- Una fase experimental para la obtención por vez primera de series temporales simultáneas de valores de concentración de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en distintos entornos característicos. Para ello se han utilizado tanto equipos de medida manuales para la obtención de muestras diarias con técnicas gravimétricas, susceptibles de ser analizadas químicamente, como equipos de medida en continuo de concentración de partículas en distintos rangos de tamaño.
- El análisis de los niveles de concentración y de la composición química de las muestras obtenidas en las campañas de medida, junto con información meteorológica de diversa índole, con el uso de distintos procedimientos y de técnicas de naturaleza estadística.

A continuación se describe el desarrollo de las distintas fases, así como las distintas herramientas y métodos utilizados en ellas.

3.1 INTERPRETACIÓN DE SERIES TEMPORALES DE NIVELES DE CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS.

En esta primera fase del trabajo se han recopilado las series existentes de datos diarios de concentración de PM_{10} , o PST donde los niveles de PM_{10} no hubieran sido registrados, y de otras especies contaminantes como NO_x , CO , SO_2 y O_3 , en la cuenca aérea de Madrid. Todos estos datos proceden de estaciones de medida pertenecientes a las distintas redes de calidad del aire que operan en esta región y han comprendido el periodo 1996 - 2000.

El territorio que comprende la cuenca aérea de Madrid, tal y como se ha considerado en este trabajo, está representado en la Figura 3.1 y excede el comprendido en los límites geográficos de la Comunidad Autónoma de Madrid (CAM). Geográficamente estaría limitado al N - NW por

la Sierra de Guadarrama y al S por los Montes de Toledo, situados a una distancia aproximada de 100 km de la capital. En la zona NE - E la cuenca se extiende hasta la Sierra Ministra en los límites con las provincias de Guadalajara y Soria (130 km de Madrid capital), y hacia el E hasta las estribaciones de la Serranía de Cuenca (150 km de Madrid capital).

Se han seleccionado estaciones situadas en **entornos urbanos, semiurbanos y rurales**. Las estaciones rurales al no verse afectadas por las típicas emisiones de partículas de fuentes locales como el tráfico, han sido consideradas como de referencia a efectos de identificación de los aportes externos de partículas.

El objetivo ha sido obtener una estimación de los niveles medios de concentración de partículas en los distintos entornos (urbano, semiurbano, rural) en los que se encontraban ubicadas las estaciones de medida y determinar las evoluciones estacionales. Además se ha tratado de determinar las causas de los incrementos acusados en las series de niveles de concentración de partículas, diferenciando entre los aportes locales y externos producidos en fenómenos de transporte a larga distancia.

El papel que puede jugar la meteorología en los aspectos relacionados con la disminución o aumento de los niveles de concentración de partículas es fundamental. En ello intervienen tanto procesos de depósito húmedo o seco, como la generación de situaciones de alta estabilidad atmosférica que favorecen la acumulación y aumento gradual de los niveles existentes o bien procesos de transporte a larga distancia de partículas. Por eso además de las variables meteorológicas locales medidas por cada estación, se han utilizado una serie de herramientas de carácter meteorológico tales como:

- El cálculo de **retrotrayectorias** diarias de masas de aire a distintas alturas, con el modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) en su versión 4 (Draxler y Hess, 1998a,b).
- El análisis de los **mapas sinópticos** diarios de presión en superficie y de temperatura y altura geopotencial en las topografías de las superficies de 850, 700, 500 y 300 hPa, proporcionados por el Instituto Nacional de Meteorología (INM). El estudio de las trayectorias calculadas en conjunto con los mapas sinópticos diarios del INM, posibilita el determinar el movimiento a escala sinóptica de las masas de aire que afectan a la Península, e interpretar las situaciones meteorológicas concretas en las que se han registrado los niveles máximos y mínimos de partículas. La clasificación de los cinco años de retrotrayectorias según su sector de origen

junto al análisis de los mapas sinópticos, ha permitido caracterizar día a día el origen de las masas de aire que afectan a la región de Madrid.

- El análisis de los **mapas diarios de índice de aerosol** obtenidos por el sensor **TOMS** (Total Ozone Mapping Spectrometer) colocado a bordo del satélite Earth Probe, para determinar la posible ocurrencia de intrusiones de polvo del desierto. El estudio de estos mapas se ha hecho en conjunción con las **imágenes** disponibles del sensor **SeaWiFS** (Sea-viewing Wide Field-of-View Sensor) a bordo del satélite Orbview-2.

Toda esta información fue analizada de la siguiente manera:

Se han determinado los niveles medios y de fondo en los distintos entornos examinados, así como las variaciones estacionales.

Se han comparado las series temporales de valores medios diarios de concentración de material particulado obtenidas en las estaciones urbanas, semiurbanas y rurales seleccionadas, para determinar la formación de niveles máximos y mínimos simultáneos. De este modo se han identificado los principales episodios con niveles altos de concentración de partículas. La interpretación del origen o causa de estos episodios, ha permitido determinar con una buena aproximación el origen de las superaciones del valor límite diario ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) establecido en la Directiva 1999/30/CE.

En el caso en el que se han registrado niveles elevados de concentración de partículas simultáneamente en todas las estaciones, hay que considerar que se ha podido producir un proceso de transporte de partículas a larga distancia, el cual afectará en igual medida a todas las estaciones, o a un proceso regional a meso escala de acumulación y recirculación de masas de aire contaminadas. Para determinar si se trataba de una intrusión de polvo Norteafricano, se han analizado las retrotrayectorias calculadas así como los mapas de índice de aerosol y las imágenes SeaWiFS cuando se ha dispuesto de ellas. También es posible que haya podido producirse un aporte externo de partículas procedente del continente europeo, aunque con esta metodología dichos aportes son muy difíciles de caracterizar. Hay que tener en cuenta que las imágenes generadas por los sensores TOMS y SeaWiFS sólo permiten detectar partículas de naturaleza mineral.

En aquellos eventos en que únicamente las estaciones urbanas han registrado de modo simultáneo niveles elevados de concentración de partículas, se ha asignado un origen local a tales eventos, por efecto de las emisiones de las fuentes locales, tales como el tráfico, procesos de tipo

industrial o instalaciones de calefacción y agua caliente. En estos casos ha existido, como era de esperar, una buena correlación con los niveles de especies gaseosas tales como el SO₂, CO o los NO_x, típicas de emisiones antropogénicas asociadas a procesos de combustión y al tráfico.

Por último se ha estimado el grado de cumplimiento de la Directiva 1999/30/CE, en cuanto a las superaciones de los valores límite de PM₁₀ establecidos en él, teniendo en cuenta aquellas superaciones que han podido producirse durante episodios de transporte de polvo Norteafricano. En estos casos se podría considerar que el origen de dicha superación tuviera un origen en un proceso natural.

3.1.1 Selección de estaciones de medida.

En la Comunidad Autónoma de Madrid coexisten dos Redes de vigilancia de la calidad del aire, gestionadas por el Ayuntamiento de Madrid y la Consejería de Medio Ambiente de la Comunidad de Madrid.

La Red de la Comunidad entró en funcionamiento en el año 1995 con 9 estaciones instaladas en las principales aglomeraciones urbanas (municipios con más de 8 10⁴ habitantes). Puesto que algunos de sus emplazamientos originales fueron considerados poco representativos o localmente perturbados en lo que respecta a la monitorización de la calidad del aire, 6 de las 9 estaciones originales fueron reubicadas durante la primera mitad del año 2000. Actualmente está constituida por 17 estaciones, aunque no todas miden los mismos parámetros.

En lo que respecta a la Red del Ayuntamiento, está constituida por 25 estaciones la mayoría de las cuales están situadas dentro del casco urbano en los distintos distritos. Todas las estaciones son estaciones **urbanas orientadas al tráfico**, ubicadas según criterios de vigilancia de la calidad del aire y protección de la salud. Tan sólo una de las estaciones, en el interior de la Casa de Campo, la mayor zona verde de la ciudad situada en la zona Oeste, puede ser considerada **de fondo urbano**. 1998 ha de ser considerado un año de transición durante el cual hubo cambios en los equipos de medida en varias estaciones. Además en este año se añadió una estación más a la Red y varias estaciones fueron reubicadas en emplazamientos distintos. Por todo ello hubo periodos de algunos meses en los que no se dispuso de datos en varias estaciones.

Junto a las 3 estaciones de la red de la Comunidad que no han sido reubicadas, se han seleccionado otras 7 estaciones de tipo urbano pertenecientes a la del Ayuntamiento, así como la estación de fondo urbano de CASA DE CAMPO. Para ello se han seguido criterios de

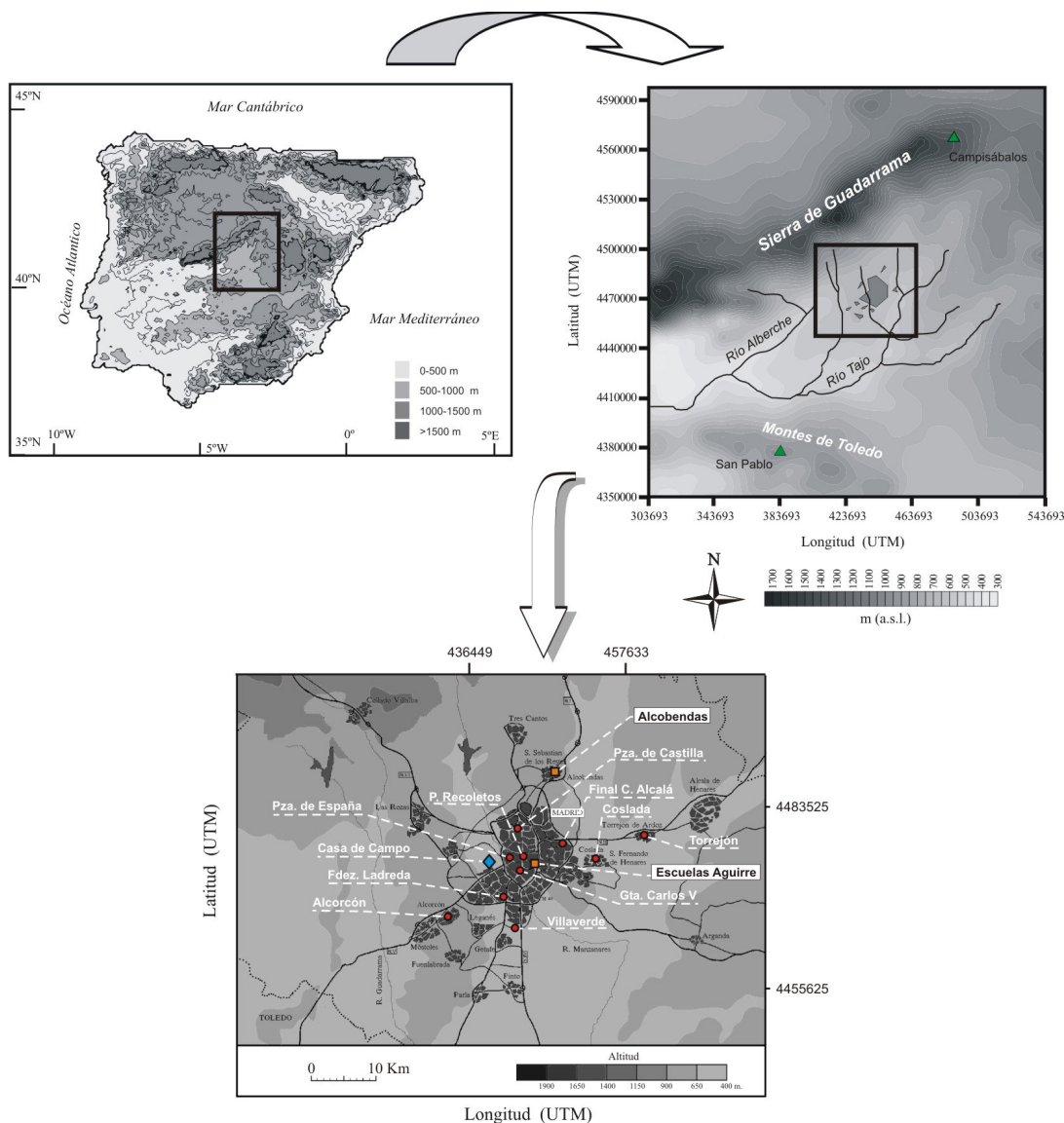
representatividad espacial, alta cobertura de datos disponible, niveles de partículas y otros contaminantes, y homogeneidad en los métodos de medida.

Fundamentalmente se trata de estaciones que a lo largo del periodo 1996 - 2000 han medido PM_{10} (en el caso de las del Ayuntamiento), no han sufrido reubicaciones, y han dispuesto de series de datos simultáneas tanto de partículas como de otros contaminantes (NO_x , SO_2 , CO , O_3), con un alto porcentaje de datos disponibles.

Por último se han incluido 2 estaciones pertenecientes a la red del programa europeo EMEP de vigilancia de la contaminación transfronteriza (European Monitoring Evaluation Programme), cuyo fin es la caracterización de los niveles de contaminación de fondo. Las estaciones seleccionadas han sido SAN PABLO DE LOS MONTES situada en la Sierra del Castañar de los Montes de Toledo, y CAMPISABALOS localizada en el municipio del mismo nombre en un entorno rural de la provincia de Guadalajara. Ambas estaciones se pueden considerar **de fondo rural o regional** y cubren el eje NE - SW de la cuenca aérea de Madrid.

SAN PABLO DE LOS MONTES fue trasladada en el año 2000 a un nuevo emplazamiento cercano, RISCO LLANO, por lo que durante ese año la cobertura de datos de partículas existente fue inferior al 60%. Por su parte CAMPISABALOS se encuentra operativa desde el año 1998, pero sólo dispone de cobertura de datos válidos para los 2 últimos años del estudio. En estas estaciones junto al valor diario de concentración de PST, se ha dispuesto de los valores diarios de concentración de sulfato particulado, SO_4^{2-} , obtenidos a partir de análisis químicos.

En conjunto se seleccionaron 13 estaciones, para el estudio de las series temporales de partículas en suspensión en la cuenca de Madrid, (Tabla 3.1 y Figura 3.1). De este modo y aunque la mayoría de estas estaciones estaban ubicadas en entornos muy similares, han sido representativas de una gran zona urbana bajo la influencia de las emisiones de partículas con origen en el tráfico rodado. Por otro lado los valores registrados en las estaciones de fondo urbano y rural, CASA DE CAMPO, SAN PABLO DE LOS MONTES y CAMPISABALOS respectivamente han sido sean determinantes a la hora de caracterizar los aportes de partículas procedentes de fuentes externas o remotas, en esta cuenca.



EMPLAZAMIENTOS DE MEDIDA DE LA FASE EXPERIMENTAL



- Estaciones de medida urbanas
- ▲ Estaciones de medida de fondo rural (EMEP)
- ◆ Estación de medida de fondo urbano
- Emplazamientos de medida de la fase experimental

Figura 3.1. Situación geográfica de la zona de estudio correspondiente a la cuenca aérea de Madrid. Se ha señalado la localización de las distintas estaciones de medida de las que se han empleado los datos, así como los emplazamientos de muestreo de partículas de la fase experimental.

Tabla 3.1. Relación y características de las estaciones seleccionadas para el estudio de series de valores de concentración de partículas, en la cuenca de Madrid.

Estación	Coordenadas	Altitud (m)	Método de medida
Paseo de Recoletos	40°25'24'' N 03°41'27'' W Zona comercial residencial con influencia de tráfico intenso	648	PM ₁₀ - Microbalanza (TEOM)
Gta. Carlos V	40°24'41'' N 03°41'25'' W Zona comercial residencial con influencia de tráfico intenso	629	PM ₁₀ - Microbalanza (TEOM)
Pza. de España	40°25'40'' N 03°42'40'' W Zona comercial residencial con influencia de tráfico intenso	637	PM ₁₀ - Microbalanza (TEOM)
Fdez. Ladreda	40°23'22'' N 03°42'58'' W Zona comercial residencial con influencia de tráfico intenso	605	PM ₁₀ - Microbalanza (TEOM)
Pza. de Castilla	40°28'05'' N 03°41'15'' W Zona comercial residencial con influencia de tráfico intenso	729	PM ₁₀ - Microbalanza (TEOM)
Villaverde	40°23'57'' N 03°42'18'' W Zona comercial residencial con influencia de tráfico intenso	593	PM ₁₀ - Microbalanza (TEOM)
Final Calle Alcalá	40°26'57'' N 03°36'30'' W Zona comercial residencial con influencia de tráfico ligero	637	PM ₁₀ - Microbalanza (TEOM)
Casa de Campo	40°25'18'' N 03°44'56'' W Zona de fondo urbano. Tráfico muy ligero.	645	PM ₁₀ - Microbalanza (TEOM)
Alcorcón	40°21'07'' N 03°49'21'' W Zona comercial residencial con influencia de tráfico intenso	695	PST - Atenuación Beta
Coslada	40°25'43'' N 03°33'08'' W Zona comercial residencial con influencia de tráfico intenso	612	PST - Atenuación Beta
Torrejón	40°27'25'' N 03°28'57'' W Zona urbana residencial con influencia de tráfico intenso e industria ligera.	585	PST - Atenuación Beta
San Pablo de los Montes	39°33'00'' N 04°21'00'' W Zona de fondo rural	957	PST - Gravimetría
Campisábalos	41°17'00'' N 03°09'00'' W Zona de fondo rural	1360	PST - Gravimetría

3.1.2 Análisis del origen de las masas de aire.

3.1.2.1 Descripción del modelo de cálculo de retrotrayectorias de masas de aire.

En la caracterización de posibles fenómenos de transporte a larga distancia se utilizan con frecuencia modelos meteorológicos para el cálculo de trayectorias de masas de aire. Dichas trayectorias representan estimaciones de la ruta que sigue a lo largo del tiempo una parcela de aire infinitesimal, a través del cálculo de su posición geográfica en intervalos fijos de tiempo. Se

supone que dicha ruta es representativa del movimiento de una masa de aire, sujeta a fenómenos de dispersión en las direcciones horizontal y vertical. Cuando las trayectorias son calculadas hacia atrás en el tiempo desde un instante y una posición iniciales, se las denomina **retrotrayectorias**.

El modelo empleado en este estudio para el cálculo de retrotrayectorias tridimensionales de masas de aire, ha sido el **HYSPLIT** (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) en su versión 4 (Draxler y Hess, 1998a,b). Este modelo ha sido utilizado en sus diferentes versiones, para la determinación del origen de las masas de aire en una escala sinóptica en multitud de trabajos (Draxler, 1996a,b; Draxler et al., 2001; Deininger y Saxena, 1997; Querol et al., 1998a, 2002; Artíñano et al., 2001, 2003; Rodríguez et al., 2001, 2002a,b; Viana et al., 2002, 2003; Avila y Alarcón, 2003).

Se trata de un modelo Lagrangiano, en el que la advección de una partícula es calculada siguiendo a la partícula o al penacho al que representa, considerando un sistema de coordenadas móvil. Este tipo de modelos se basan en el movimiento de parcelas de aire individuales a lo largo del tiempo y el espacio, a diferencia de los modelos Eulerianos los cuales consideran puntos fijos en el espacio a través de los cuales transita el flujo o parcela de aire.

Utiliza ficheros de datos meteorológicos obtenidos a partir de ejecuciones de distintos modelos meteorológicos. Estos ficheros contienen datos dispuestos en puntos geográficos fijos de mallas o grids horizontales predefinidos, a distintos niveles verticales y en intervalos fijos de tiempo. Los datos son previamente procesados e interpolados a un sistema de coordenadas interno, de modo que el modelo es capaz de utilizar ficheros de datos expresados originalmente en distintos sistemas de coordenadas verticales.

La resolución horizontal del sistema de coordenadas interno es la misma que la de los datos de partida, mientras que verticalmente los perfiles de datos en cada punto de la malla del sistema son interpolados linealmente, de tal modo que todas las alturas son expresadas en relación al perfil de terreno a partir de la variable normalizada σ :

$$\sigma = [Z_{\text{top}} - Z_{\text{msl}}] / [Z_{\text{top}} - Z_{\text{sfc}}] \quad (3.1)$$

Z_{top} es el límite superior definido para el sistema de coordenadas interno del modelo, 25 km sobre la superficie (**above ground level - AGL**), Z_{sfc} es la altura de la superficie y Z_{msl} es la altura del nivel considerado, ambas sobre el nivel del mar (**above sea level - ASL**). El sistema de coordenadas está definido para 18 niveles de altura, a 10, 75, 200, 385, 630,..., hasta 10000 m AGL.

Los ficheros de datos utilizados para el cálculo de las trayectorias han sido los correspondientes al Archivo FNL (referencia TD-6140) del National Climatic Data Center de los Estados Unidos. Estos ficheros son los únicos proporcionados por el NCDC que cubren ambos hemisferios por completo, y están disponibles para su uso en la dirección:

<ftp://www.arl.noaa.gov/pub/archives/fnl>.

Los archivos contienen datos de distintas variables meteorológicas en una secuencia de tiempo sinóptica, es decir cada 6 horas, en superficie y en 13 niveles verticales correspondientes a las siguientes valores de presión: 1000, 925, 850, 700, 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 50 y 20 hPa. En la Tabla 3.2 se describen las variables meteorológicas disponibles para los distintos niveles.

Los datos proceden del Global Data Assimilation System (GDAS) del National Center for Environmental Prediction (NCEP - USA). Es posible encontrar información detallada de este sistema en Kanamitsu (1989), Petersen y Stackpole (1989) y en Parrish y Derber (1992).

El GDAS asimila los datos que recibe procedentes de observaciones convencionales (de estaciones en superficie, radiosondeos, etc.) o de satélite, con datos de pronóstico a corto plazo. Para los pronósticos utiliza el NMC Medium Range Forecasting Model (Sela, 1980). Este sistema se ejecuta cuatro veces al día, a las 00:00, 06:00, 12:00 y 18:00 h UTC, produciendo datos de análisis y de pronóstico para las siguientes 6 horas. Los datos de análisis se generan a escala global en puntos de un grid de celdas de 1° de longitud por 1° de latitud, corrigiendo los campos de datos del pronóstico previo (-6 h), con los datos procedentes de observaciones. Las variables de pronóstico que se almacenan en el archivo final son la precipitación, los flujos de momento, calor y radiación y la cubierta nubosa, mientras que los datos referidos al viento, temperatura, humedad relativa y altura geopotencial son todas de análisis.

Los datos son posteriormente procesados y convertidos a un grid estereográfico polar de 129 por 129 celdas para cada hemisferio. El delta o espaciado del grid es de 190.5 km a 60° N, mayor hacia el polo y menor hacia el ecuador. El espaciado del grid depende de la latitud al tratarse de una proyección estereográfico polar.

Para calcular la posición de la trayectoria es necesario realizar la integración del vector tridimensional de posición \mathbf{S} , siendo \mathbf{V} el vector velocidad horizontal en un punto del espacio y en un determinado momento:

$$d\mathbf{S}/dt = \mathbf{V}(x, y, z, t) \quad (3.2)$$

Tabla 3.2. Variables meteorológicas disponibles en los ficheros FNL (NCDC) utilizados para el cálculo de retrotrayectorias.

CAMPO	UNIDAD	NIVEL
Presión superficial	hPa	Superficie
Presión reducida al nivel del mar	hPa	Superficie
Temperatura superficial	K	Superficie
Precipitación total acumulada (6h)	m	Superficie
Flujo de momento, componente u en superficie *	N/m ²	Superficie
Flujo de momento, componente v en superficie *	N/m ²	Superficie
Flujo neto de calor sensible superficial *	W/m ²	Superficie
Flujo neto de calor latente superficial *	W/m ²	Superficie
Flujo descendente de radiación de onda corta en superficie *	W/m ²	Superficie
Temperatura a 2 m AGL	K	Superficie
Componente u del viento a 10 m AGL	m/s	Superficie
Componente v del viento a 10 m AGL	m/s	Superficie
Contenido volumétrico de humedad en el estrato 0 - 10 cm bajo el suelo	Fracción	Superficie
Cubierta nubosa total *	%	Superficie
Componente u del viento respecto del grid	m/s	Altura
Componente v del viento respecto del grid	m/s	Altura
Altura geopotencial	m geopotenciales	Altura
Temperatura	K	Altura
Velocidad vertical **	hPa/s	Altura
Humedad relativa ***	%	Altura

* Promedio a lo largo de 6 h

** Variable disponible sólo hasta el nivel de 100 hPa

*** Variable disponible sólo hasta el nivel de 300 hPa

En la completa revisión acerca del estado del arte del cálculo y aplicaciones de las trayectorias de masas de aire realizada por Stohl (1998), se presentan las distintas posibilidades para resolver numéricamente esta ecuación. En este caso particular, el modelo HYSPLIT utiliza el método de Euler - Cauchy mejorado (Draxler, 1996a). Así, para el cálculo de las posiciones de la trayectoria en el plano horizontal, advección, se realiza el promedio de los vectores de velocidad para la posición inicial $\mathbf{S}(t)$ y la primera posición calculada para el siguiente instante considerado, $t+\Delta t$:

$$\mathbf{S}'(t+\Delta t) = \mathbf{S}(t) + \mathbf{V}(\mathbf{S},t) \cdot \Delta t \quad (3.3)$$

La posición final se obtiene como:

$$S(t+\Delta t) = S(t) + 0.5 \cdot [V(S,t) + V(S',t+\Delta t)] \cdot \Delta t \quad (3.4)$$

siendo $V(S,t)$ la velocidad horizontal en la posición inicial $S(t)$ y $V(S',t+\Delta t)$ la correspondiente a la primera posición calculada $S'(t+\Delta t)$. La velocidad en un punto es linealmente interpolada temporal y espacialmente a partir de los valores de los puntos adyacentes del grid. Este método es una aproximación de segundo orden denominada solución de "aceleración constante" o esquema de Peterssen (Stohl, 1998). Se utilizaron métodos de integración basados en aproximaciones de mayor orden pero al parecer no supusieron una mejora en los resultados (Draxler y Hess, 1998b).

El paso temporal de integración, Δt , puede variar durante la ejecución del cálculo de la trayectoria completa desde un minuto a una hora, puesto que se requiere que el desplazamiento máximo producido sea inferior al tamaño de la celda del grid. El uso de pasos temporales variables, es aconsejable para reducir los errores numéricos que se producen en la resolución de la ecuación de la trayectoria (Seibert, 1993). De este modo Δt ha de ser un valor tal que se cumpla la siguiente restricción en la que U_{\max} es la velocidad máxima de advección posible:

$$U_{\max} \text{ (unidades de grid/min)} \cdot \Delta t \text{ (min)} < 0.75 \text{ (unidades de grid)} \quad (3.5)$$

La posición vertical de la trayectoria es calculada del mismo modo a partir de las velocidades verticales W . En principio los ficheros de datos utilizados contienen valores de esta variable, como resultado de la ejecución de los modelos, que pueden ser utilizados en la opción denominada **cinemática**. Sin embargo a escala sinóptica la velocidad vertical del aire es varios órdenes de magnitud más baja que la horizontal, por lo que resulta muy difícil de cuantificar por los modelos. Por ello existe la posibilidad de considerar que el movimiento de la masa de aire se produce a lo largo de superficies en las que una determinada variable permanece constante. Las más utilizadas y conocidas han sido las trayectorias **isobáricas** (Oram y Penkett, 1994; Stohl y Kromp-Kolb, 1994) y las **isentrópicas** (Lee et al., 1994; Klemm et al, 1994; Cuevas, 1995) en las que se supone que el movimiento de la masa de aire se produce a lo largo de superficies de presión o temperatura potencial constante.

En teoría se obtendrán resultados similares siempre que se mantengan condiciones atmosféricas adiabáticas. Pueden producirse discrepancias en el interior de la capa límite o en presencia de aire húmedo saturado, donde los fenómenos diabáticos pueden ser importantes. Sin embargo Kahl et al. (1989), consideran que la suposición de flujo isobárico en el caso de transporte a larga distancia es poco realista. Otros autores han comparado trayectorias isobáricas e

isentrópicas, tomando partido por estas últimas al considerar que representan mejor los flujos de aire (Harris, 1992; Cuevas, 1995).

En el caso del modelo HYSPLIT es posible calcular en cada punto de la malla, la velocidad vertical necesaria para mantener a la parcela de aire en esa superficie en la que la variable η permanece constante:

$$W\eta = -(d\eta/dt + u d\eta/dx + v d\eta/dy) / (d\eta/dz) \quad (3.6)$$

η puede ser la presión, la temperatura potencial, la densidad o la variable σ . De este modo las trayectorias que calcula no son estrictamente iso- sino cuasi iso-, puesto que no se impone que la variable η sea estrictamente constante a lo largo de las mismas (Draxler, 1996b). En el estudio comparativo realizado por Draxler (1996b) entre trayectorias cinemáticas e isentrópicas, calculadas con el modelo HYSPLIT en el interior de la capa límite, llegó a la conclusión de que el 90% de las trayectorias sólo diferían mínimamente unas de otras (± 75 hPa en la vertical y menos del 10% de la distancia recorrida en la horizontal). En el resto de las trayectorias sólo se produjeron diferencias sustanciales en los desplazamientos verticales, en regiones baroclínicas de la troposfera.

Es necesario comentar que la utilidad de las trayectorias para establecer relaciones fuente - receptor es limitada. Esto es así porque en el cálculo de las mismas se verán afectadas por varios fuentes de error, de tal modo que es de esperar que se produzcan desplazamientos medios típicos de la posición final de la trayectoria con respecto de la posición real de alrededor del 20% (Stohl, 1998). Por ello Kahl et al. (1989) recomiendan el uso de retrotrayectorias de no más de 5 días para identificar regiones fuente lejanas, con dimensiones horizontales de alrededor de 1000 km. Kahl (1993), recomienda asimismo cautela a la hora de establecer conclusiones sobre el origen de un contaminante, en base a la representación gráfica de trayectorias únicas calculadas para días concretos. En consecuencia, a la hora de utilizar trayectorias calculadas con una frecuencia diaria para caracterizar regiones fuente de partículas, éstas deben considerarse como aproximaciones al movimiento real de las masas de aire y si es posible deben analizarse conjuntamente con otras fuentes de información meteorológica (imágenes de satélite, etc.) como se ha hecho en este trabajo. Las regiones consideradas como fuentes u origen de la masa de aire deben ser suficientemente extensas como para que el error producido en la posición final, no afecte al origen asignado a las trayectorias calculadas para ese día. Además es aconsejable calcular trayectorias simultáneas a distintos niveles de altura para detectar condiciones de intensa cizalla de viento vertical, en las que la incertidumbre asociada pueda ser muy alta.

Teniendo en cuenta todas estas premisas, en esta primera fase del estudio se calcularon retrotrayectorias isentrópicas de 5 días de duración, a distintas alturas sobre el nivel del suelo (750, 1500 y 2500 m AGL) para cada día del periodo 1996 - 2000, a las 12:00 h UTC. Para la clasificación climatológica del origen de las masas de aire que afectan a la región de Madrid realizada a partir del análisis de los cinco años de retrotrayectorias, se han considerado como posibles sectores de origen de las masas de aire, los que se muestran en la Figura 3.2. El análisis de las retrotrayectorias obtenidas se realizó simultáneamente con el de los mapas meteorológicos sinópticos diarios y con las imágenes de satélite disponibles.

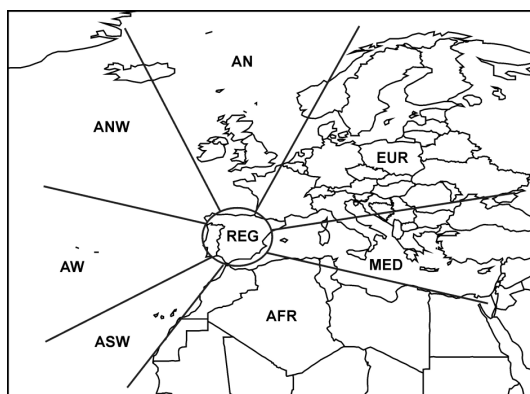


Figura 3.2. Sectores de origen de las masas de aire considerados en el estudio de retrotrayectorias: AN Atlántico Norte, ANW Atlántico Noroeste, AW Atlántico Oeste, ASW Atlántico Sudoeste, AFR Norte de África, MED Mediterráneo, EUR Europa y REG Regional correspondiente a la Península Ibérica.

En el caso en el que las retrotrayectorias de 5 días no indicaran un sector geográfico claro de procedencia de las masas de aire sin abandonar el área peninsular, se las ha denominado regionales considerando de este modo a la propia Península Ibérica como un sector más de origen. Sin embargo esto no quiere decir que puedan aportar información acerca de fenómenos meteorológicos a mesoescala que se puedan producir en regiones concretas de la Península, dada la reducida resolución espacial de los datos de partida del modelo. En esos casos se han analizado también los datos de viento en superficie, para la caracterización de dichos fenómenos.

La Figura 3.3, muestra como ejemplo varias ejecuciones gráficas del modelo HYSPLIT, correspondientes a retrotrayectorias procedentes de cada uno de los sectores de origen definidos en la Figura 3.2. En ella se representa cada trayectoria calculada a partir de la posición de origen a distintas alturas (750, 1500 y 2500 m AGL). Con distintos símbolos se indican las posiciones correspondientes a las 00:00 h UTC de cada día en cada trayectoria. En la parte inferior de la figura se muestra una vista vertical de las alturas correspondientes a las distintas posiciones de las trayectorias en metros AGL.

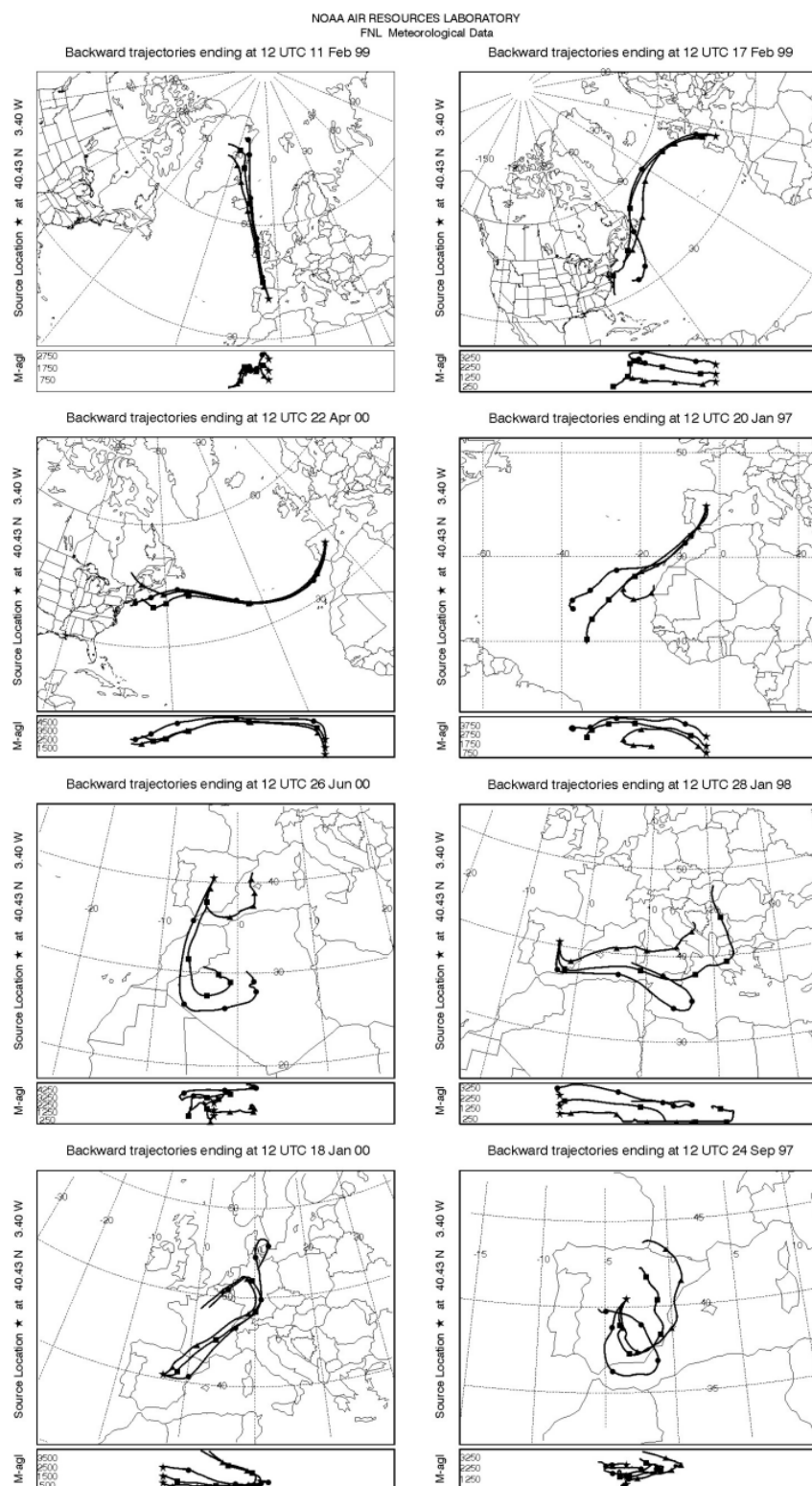


Figura 3.3. Ejemplos de retrotrayectorias de 5 días de duración calculadas por el modelo HYSPLIT, con origen en Madrid a las 12:00 h UTC. Se muestra un ejemplo de retrotrayectorias procedentes de cada uno de los sectores de origen mostrados en la Figura 3.2.

3.1.2.2 *Imágenes de satélite analizadas.*

Para la detección de los episodios de intrusión de polvo Norteafricano se han utilizado los mapas diarios de índice de aerosol, proporcionados por el NASA/Goddard Space Flight Center (Maryland, USA).

El **sensor TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer)**, es un instrumento diseñado para estimar el contenido de la columna de ozono en la atmósfera, midiendo radiación solar incidente y radiación ultravioleta (UV) retrodispersada por la atmósfera terrestre, en distintas longitudes de onda o canales (McPeters et al., 1998). Desde Noviembre de 1978 este tipo de instrumento ha estado operativo a bordo de distintos satélites (Nimbus 7, Noviembre 1978 a Mayo 1993, Meteor 3, Agosto 1991 a Diciembre 1994, ADEOS Agosto 1996 a Junio 1997, Earth Probe, Julio 1996 hasta la actualidad).

En un intento por obtener una medida del error producido en la determinación de la cantidad de ozono, se observó que en algunos casos la presencia de nubes de aerosoles en la atmósfera afectaba a la radiación UV retrodispersada obtenida por el sensor. Es decir, en el UV cercano ($\lambda > 320$ nm) donde la absorción de radiación por ozono es muy débil, la radiación retrodispersada por una atmósfera que contiene aerosoles resultaba ser muy distinta a la que se produciría en una atmósfera molecular pura, también denominada atmósfera Rayleigh, pudiendo ser mayor o menor en función de distintos factores (tipo de aerosol, altura del penacho, reflectividad de la superficie).

En esencia los aerosoles producen dos efectos sobre la radiación retrodispersada producida por scattering molecular o Rayleigh (Torres et al., 1998). Por un lado pueden provocar un aumento al añadir una componente asociada al scattering propio del aerosol, scattering Mie, mientras que por otro, se puede producir una reducción asociada a la absorción de radiación Rayleigh por el propio aerosol.

En el trabajo de Torres et al. (1998) analizaron este tipo de efectos utilizando modelos teóricos característicos de distintos tipos de aerosoles. De este modo se pudo observar que la presencia de aerosoles no absorbentes de radiación ultravioleta (sal marina y aerosoles sulfatados), producía un aumento neto de la radiación retrodispersada, lineal con la longitud de onda y para valores relativamente bajos de reflectividad superficial. En contraste aerosoles absorbentes de radiación ultravioleta (aerosoles de naturaleza mineral) producían un descenso neto en la cantidad de radiación retrodispersada medida por el sensor, en el límite de la atmósfera terrestre. Este efecto sólo depende levemente de la longitud de onda (dependencia espectral)

aunque aumenta con la altitud de la nube de aerosoles y con la reflectividad superficial. Por supuesto los efectos comentados son mayores a mayor cantidad de aerosol presente en la atmósfera.

Para determinar el efecto neto real que la presencia de un penacho de aerosoles podía ejercer sobre la radiación retrodispersada por scattering Rayleigh que mide el TOMS, utilizaron el llamado método del residuo (Herman et al., 1997; Torres et al., 1998).

Este método consiste en cuantificar el cambio producido por la presencia de aerosoles en el contraste espectral entre dos longitudes de onda, con respecto al que se produciría en una atmósfera Rayleigh pura, es decir libre de aerosoles. Considerando al residuo como un **índice de aerosol** no calibrado, **IA**, se define como:

$$IA = -100 [\log_{10}(I_{\lambda 1}/I_{\lambda 2})_{med} - \log_{10}(I_{\lambda 1}/I_{\lambda 2})_{calc}] \quad (3.7)$$

I_{med} representa las radiancias retrodispersadas medidas por el TOMS en las longitudes de onda indicadas, mientras que I_{calc} son las radiancias calculadas usando un modelo de transferencia radiativo para una atmósfera Rayleigh pura. En el caso del Earth Probe TOMS han utilizado las radiancias obtenidas en los canales de 331 y 360 nm, mientras que en el del Nimbus 7 TOMS han utilizado las correspondientes a los canales de 340 y 380 nm.

Se ha demostrado que valores positivos del IA están asociados a la presencia en la atmósfera de aerosoles absorbentes de radiación UV, mientras que los valores negativos lo están a la de aerosoles no absorbentes. Según Torres et al. (1998), las nubes de vapor de agua producen un residuo nulo por lo que su presencia no afecta a la detección de aerosoles. Los aerosoles absorbentes de radiación UV son de naturaleza mineral y su presencia en gran cantidad en la atmósfera está asociada a la combustión de biomasa, los incendios forestales y sobre todo al polvo de origen desértico (Hsu et al., 1996; Herman et al., 1997; Torres et al., 1998).

Sin embargo el método del residuo para la detección de aerosoles, no es sensible a la presencia de aerosoles por debajo de 1.5 km de altura. En este caso las propiedades de scattering Mie de los aerosoles pueden dominar a las de absorción de radiación Rayleigh retrodispersada, produciendo valores negativos del AI.

Está bien documentado que durante los meses de Primavera y Verano, el transporte de polvo procedente de los desiertos africanos se produce a enorme altura, desde 1.5 km hasta 5-7 km, en lo que se conoce como "Saharan air layer" (Prospero y Carlson, 1972; Chiapello et al.,

1997). Sin embargo en los meses de Otoño e Invierno puede producirse un transporte de polvo en un estrato adicional más cercano a la superficie (Chiapello et al., 1995). Sobre todo en estos casos, es posible que los mapas de índice de aerosol no ofrezcan ningún indicio acerca del transporte de polvo mineral sobre la Península.

Es necesario decir que el parámetro índice de aerosol es cualitativo y no permite obtener estimaciones cuantitativas del espesor óptico sin información adicional acerca de la naturaleza y altura de las partículas existentes sobre la región de estudio (Torres et al., 1998). Hsu et al. (1999) han podido establecer una relación lineal entre los datos de índice de aerosol y medidas de espesor óptico en superficie, durante fenómenos de intrusión de polvo desértico y de quema de biomasa en África y Sudamérica. Otra desventaja de los datos de índice de aerosol es una resolución espacial, 50 km, relativamente baja en comparación con las proporcionadas por otro tipo de sensores (King et al., 1999).

Adicionalmente y cuando se ha dispuesto de ellas, se han utilizado las imágenes de satélite obtenidas a partir del **sensor SeaWiFS (Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor)** instalado a bordo del satélite Orbview-2 y que está en funcionamiento desde 1997. Este sensor óptico utiliza 8 canales a 412, 443, 490, 510, 555, 670, 765 y 865 nm, con anchuras de banda de 20 o 40 nm, para obtener información acerca del color del océano con el fin de estimar la concentración existente de fitoplancton y otros ecosistemas marinos, en distintas zonas del planeta (McClain et al., 1998). Esto es posible porque el color del océano en la región del visible (0.4 a 0.7 nm) varía con la concentración de clorofila y otros pigmentos existentes en el agua. El fitoplancton contiene clorofila el cual absorbe con intensidad luz roja y azul. Por ello a mayor contenido de fitoplancton más verde es el color del océano.

Sin embargo las imágenes RGB de alta resolución espacial, 4.5 km, obtenidas con el sensor SeaWiFS permiten también detectar nubes de polvo del desierto del Sáhara (Moulin et al., 2001). Para la composición de color de las mismas utilizan los canales de 412, 555 y 670 nm, como azul, verde y rojo respectivamente.

Uno de los problemas que se presentan es que las nubes de vapor de agua no son filtradas en las imágenes y que éstas sólo estaban disponibles de modo continuo a partir de Octubre del año 2000. Con anterioridad a esta fecha, se dispone de imágenes de penachos de polvo Africano en el entorno de la Península Ibérica, aunque en general con una peor resolución.

Un ejemplo de mapa de índice de aerosol TOMS y de imagen SeaWiFS se muestra en la Figura 3.4.

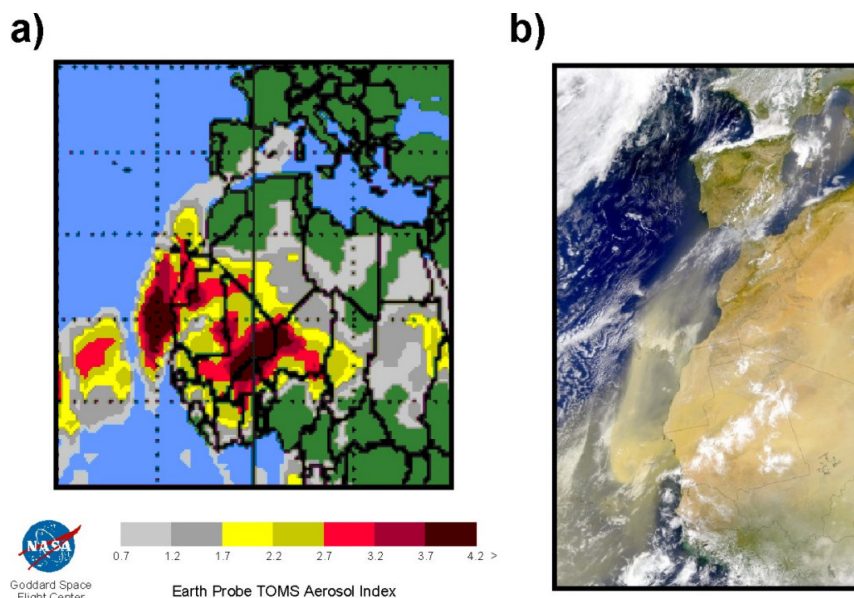


Figura 3.4. Mapa de índice de aerosol (a) e imagen SeaWiFS (b) correspondiente al día 22 de Junio de 1998. En ambas imágenes es posible apreciar la nube de partículas en el Atlántico y tras atravesar la Península, en el Mar Mediterráneo.

Los mapas de índice de aerosol se obtuvieron en <ftp://jwocky.gsfc.nasa.gov/pub/tmp/meduse>, mientras que las imágenes SeaWiFS en <http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol>.

3.2 DESCRIPCIÓN DE LA FASE EXPERIMENTAL.

Como se ha visto, las estaciones de medida automáticas utilizaban equipos de medida en continuo de PST o PM_{10} (Tabla 3.1). Sin embargo no se disponía de series de datos de $PM_{2.5}$, ni de medidas simultáneas de partículas en los diferentes rangos de tamaño. Además puesto que las Normativas de calidad del aire establecen valores límite de concentración de partículas, las estaciones de medida de las redes de calidad del aire, con excepción de las pertenecientes a la red EMEP, únicamente han proporcionado información acerca de la concentración, pero no sobre la composición química del material particulado en Madrid. Este tipo de información resulta fundamental a la hora de la caracterización de las fuentes de partículas en los distintos rangos de tamaño y de su contribución particular.

Por ello la segunda fase del estudio ha consistido en la obtención de nuevas series de datos, principalmente de concentración de PM_{10} y de $PM_{2.5}$, en emplazamientos de distintas características en el área de Madrid. Se han utilizado técnicas gravimétricas de medida para la obtención de muestras de PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$ susceptibles de ser analizadas químicamente, además de la obtención de los datos de concentración de partículas diarios. Como interesaba

conocer asimismo la evolución a lo largo del día de la concentración de partículas, se utilizaron adicionalmente los datos de los equipos automáticos de las estaciones y en uno de los emplazamientos otro equipo automático de medida de tipo óptico, que proporcionaba en continuo valores de concentración de partículas en distintos rangos de tamaño.

El desarrollo de esta fase experimental ha permitido realizar distintos análisis de identificación y contribución de fuentes, así como analizar con mayor detalle las situaciones episódicas específicas producidas en la cuenca de Madrid en las que se alcanzan altos niveles de concentración de partículas, identificadas en la anterior fase de trabajo.

A continuación se describen en primer lugar los distintos métodos de medida, automáticos y manuales, utilizados tanto en las estaciones de medida seleccionadas para el estudio de las series temporales, como en la fase experimental.

3.2.1 Métodos de medida de concentración de partículas.

Las estaciones que constituyen las Redes de medida del Ayuntamiento y de la Comunidad de Madrid, han utilizado **equipos automáticos** para la medida en continuo de concentración de partículas (Tabla 3.1). Se trata de equipos basados en distintos sistemas de medida, **atenuación de la radiación beta** y **microbalanza oscilante** (Williams et al., 1993) y han sido empleados en redes de medida y por grupos de investigación de todo el mundo.

Los equipos automáticos tienen la ventaja de proporcionar los datos de concentración prácticamente en tiempo real y con una resolución temporal elevada lo que permite estudiar la evolución a lo largo del día de la concentración de partículas. Independientemente del método utilizado para la determinación de la concentración, la entrada de aire se produce a través de un cabezal que puede estar equipado o no con un sistema para la discriminación del tamaño de partículas recogidas.

En un principio las estaciones de la Red de la Comunidad, utilizaban equipos basados en el método de atenuación de la radiación Beta para la medida de la concentración de PST. Sin embargo entre los meses de Febrero y Marzo del año 2000, todos los equipos incorporaron un cabezal de entrada de aire específico para la determinación de PM_{10} . En cuanto a la Red del Ayuntamiento, medía originalmente niveles de concentración de PST también con monitores automáticos de tipo atenuación Beta. Estos sistemas fueron gradualmente sustituidos en todas las estaciones, por otros equipos basados en el sistema de microbalanza oscilante para la medida de

PM₁₀. A partir de 1998 todas las estaciones habían incorporado ya este sistema. Ambos métodos son descritos brevemente a continuación.

El principio en el que se basa el **monitor BETA**, es el descenso prácticamente exponencial en el número de partículas Beta transmitidas a través de una muestra de partículas recogidas en un filtro o sustrato, según aumenta su densidad. La relación entre la masa de partículas recogida Δm y la intensidad de radiación Beta I , medida por el receptor es aproximadamente:

$$\ln \frac{I}{I_0} \approx K_b \cdot \Delta m = K_b \cdot Q \cdot t \cdot c_m \quad (3.8)$$

I_0 es la intensidad de la radiación emitida, K_b es el coeficiente de sensibilidad de masa, el cual depende del coeficiente de atenuación de masa del material recogido y de la geometría del sistema completo. Este coeficiente se determina normalmente a través de un proceso de calibración en el que se miden muestras estándares conocidas que representan el rango de masa de interés. Q es el flujo de aire muestreado, t el tiempo de muestreo y c_m la concentración de partículas.

Las partículas Beta son emitidas como una distribución de energía continua por una fuente de radioisótopos y su intensidad se mide con un contador de electrones adecuado. El cabezal de entrada de aire así como el conducto con el que está unido al sensor suelen estar sometido a una temperatura elevada constante. De este modo se elimina el contenido en humedad del flujo de aire muestreado, puesto que podría alterar la medida de la masa de material particulado recogida.

En el **sistema de microbalanza** o **TEOM** (tapered-element oscillating microbalance), la muestra de partículas es recogida sobre un filtro colocado sobre una microbalanza oscilante (Patashnick y Rupprecht, 1991). Su frecuencia natural de oscilación es proporcional a su masa y por lo tanto el cambio que se produzca en ésta dependerá de la masa de partículas depositada en el filtro. Según se incrementa la masa de partículas recogidas decrece la frecuencia de oscilación. La ecuación que describe su comportamiento deriva de la de movimiento de un oscilador armónico simple:

$$\Delta m = K_0 \cdot \left(\frac{1}{f_b^2} - \frac{1}{f_a^2} \right) \quad (3.9)$$

siendo Δm es la masa de la muestra recogida, f_b es la frecuencia del elemento oscilante después de obtener la muestra de las partículas, f_a es la frecuencia original del elemento y K_0 es una constante propia de cada elemento oscilante. La oscilación es generada y mantenida por un sistema de retroalimentación electrónico y la frecuencia de oscilación es detectada por un par LED-fototransistor alineado perpendicularmente al plano de oscilación del elemento. Este sistema es muy sensible a los cambios de masa y proporciona valores aproximadamente cada trece segundos, promediando concentraciones cada media hora u hora completa. Para mantener esta precisión se ha de mantener el elemento oscilante a una temperatura constante para minimizar efectos de expansión y contracción térmica. Por ello y para evitar interferencias asociadas a la presencia de humedad, la cámara de muestreo y la entrada de aire se mantienen a unos 50 °C.

Sin embargo es necesario mencionar que se ha sugerido la posibilidad de que ambos sistemas de medida infravaloren los valores de concentración de masa que proporcionan en PM_{10} y $PM_{2.5}$ (Allen et al., 1997; Ayers et al., 1999; European Commission, 2002). El problema estaría asociado a la evaporación de elementos semi - volátiles orgánicos e inorgánicos, por efecto del calentamiento al que se somete al sistema. Puesto que muchos de estos elementos semi-volátiles están formados por material altamente higroscópico, se encuentran en la atmósfera formando partículas con un alto contenido de agua, por lo que los niveles de concentración reales podrían ser incluso más altos que aquellos que indican estos equipos de medida. El grado de infravaloración no tiene por qué ser constante y dependerá de la concentración de elementos semivolátiles y de las condiciones ambientales que afecten al punto de medida en cuestión (APEG, 1999).

En las estaciones de la red EMEP se utilizaron equipos manuales y técnicas gravimétricas de medida para la obtención de valores diarios de concentración de PST. Sin embargo a partir de Marzo de 2001, incorporaron equipos manuales suplementarios para la determinación de la concentración de PM_{10} y $PM_{2.5}$.

El **método gravimétrico** que ya ha sido introducido en el apartado 2.1 del Capítulo 2, consiste en hacer pasar un volumen de aire conocido a través de un medio poroso como es un filtro, que retenga todas o sólo una fracción de las partículas suspendidas en él durante un periodo de tiempo dado. El depósito de partículas sobre el filtro es el proceso a través del cual se obtienen las **muestras**, las cuales pueden ser más tarde analizadas químicamente. En la práctica, el filtro es pesado en el laboratorio en un entorno cuidadosamente controlado antes de su uso, transportado al lugar de medida, expuesto al flujo de aerosol durante un periodo de tiempo dado, en general 24 h, y pesado de nuevo en el laboratorio tras su recogida. El incremento de masa del filtro dividido por

el volumen de aire que ha pasado a través suyo, proporciona la concentración de partículas en aire ambiente.

Los **equipos manuales** que se utilizan para la determinación de la concentración de partículas con el método gravimétrico, se denominan captadores de alto, medio o bajo volumen, en función del caudal de aire que aspiren. La entrada del aire se realiza a través de un cabezal en el que se coloca el filtro y que está caracterizado por su **eficiencia de corte del 50%**, que se define como el diámetro de las partículas esféricas de densidad unidad que tienen una probabilidad del 50% de ser recogidas en el filtro. Es decir se supone que todas las partículas de tamaño superior a la eficiencia de corte no llegarán al filtro puesto que serán extraídas del flujo de aire por la aplicación de una fuerza externa. La inercia es una de las propiedades físicas más usadas para ello. Ésta hace que la trayectoria de las partículas se desvíe de las líneas de corriente del flujo cuando éstas se curvan, en función de su momento lineal. En los **impactadores inerciales** el flujo de aire cargado de partículas es aspirado a un caudal determinado y fijo y se hace pasar a través de una boquilla estrecha de tal modo que así aumenta su velocidad. El flujo de aire emergente es deflectado por la superficie de impacto provocando un brusco giro hacia sus extremos de tal modo que aquellas partículas que tengan suficiente inercia continuarán con su movimiento original hacia adelante depositándose en dicha superficie. En la Figura 3.5 la trayectoria a) representa la que seguirían este tipo de partículas. Aquellas más ligeras capaces de permanecer en el flujo de corriente seguirían la trayectoria b).

Existe el problema de que las partículas pueden rebotar en la superficie de impacto introduciéndose de nuevo en el flujo y siendo depositado en otro estado con una eficiencia de corte menor que su tamaño. Por ello se suele recubrir las superficies con alguna sustancia pegajosa como la vaselina, para minimizar las pérdidas.

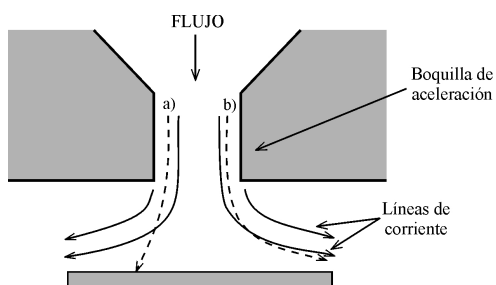


Figura 3.5. Esquema de un impactador inercial simple o de un estado (adaptado de Marple et al., 1993).

Combinando varios impactadores simples se construye lo que se conoce como **impactador en cascada** o de multietado (Figura 3.6). Este tipo de equipo permite recoger

partículas selectivamente por tamaños, puesto que cada estado representa un rango de tamaño específico.

Los cabezales que se utilizan para el muestreo de PST no disponen de ningún sistema para discriminar el tamaño de las partículas que van a parar al filtro. Sin embargo aquellos que se utilizan para recoger material particulado dentro de una fracción de tamaño determinada como PM_{10} o $PM_{2.5}$, incorporan impactadores de etapa simple de distintos diseños. La Figura 3.7 muestra un captador de alto volumen típico equipado con un cabezal para el muestreo de PST.

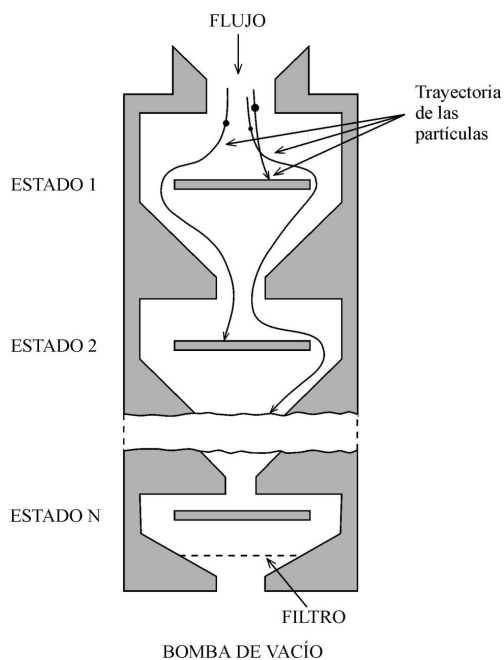


Figura 3.6. Esquema de un impactador en cascada (adaptado de Marple et al., 1993).

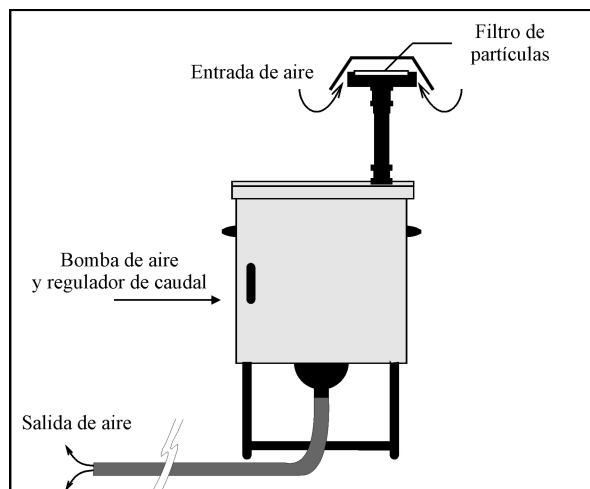


Figura 3.7. Esquema de un captador de alto volumen equipado con un cabezal para PST.

En las distintas campañas de medida efectuadas en la fase experimental, se utilizaron **cabezales de PM₁₀ y PM_{2.5} DIGITEL**, los cuales requieren un caudal de aire aspirado de 30 m³/h. La Figura 3.8 muestra el esquema de este tipo específico de cabezales cuya diferencia en la medida de PM₁₀ y PM_{2.5} estriba en el diámetro de las boquillas de aceleración del flujo. Estos cabezales estaban acoplados a **captadores de alto volumen MCV**, similares a los representados en la Figura 3.7.

También se utilizaron **equipos manuales Graseby-Andersen** para la determinación de la concentración de PM₁₀ (caudal de 68 m³/h). Estos últimos son considerados como equipo de referencia para la medida de PM₁₀ según la Norma UNE-EN 12341, la cual ya fue mencionada en el apartado 2.1 del Capítulo 2. La Figura 3.9 muestra un esquema del diseño del equipo y una foto del empleado en este trabajo.

Es necesario hacer mención a que el Instituto para la Medida y Mejora del Medio Ambiente Aleman (UMEG - Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH), realizó una intercomparación entre captadores de alto volumen equipados con cabezales de PM₁₀ DIGITEL, como los utilizados en este trabajo y un equipo de referencia según la Norma UNE-EN 12341 (UMEG, 1999), demostrando la equivalencia de las medidas de PM₁₀ obtenidas con estos cabezales.

En el transcurso de la fase experimental se utilizó también un **impactador en cascada Retsch PI-1**, en una serie de muestreos esporádicos de varios días de duración. Este equipo ha permitido caracterizar el material particulado en 7 fracciones de tamaño distintas utilizando un caudal de 2.5 m³/h. A saber, 0.3-0.7, 0.7-1.4, 1.4-2.8, 2.8-5.6, 5.6-11, 11.2-23 y por encima de 23 µm de diámetro aerodinámico. Las partículas se recogen directamente de los anillos que componen los diferentes estados del impactador, ya que el diseño del aparato no precisa del uso de filtros o sustratos. La fracción soluble es extraída de los anillos con agua destilada a 80 °C, mientras que la composición mineral del residuo no soluble se deposita en vacío sobre filtros de plata (Millipore 0.45 µm) para su posterior análisis químico. La metodología viene descrita con detalle en Querol et al. (1996, 1998b).

Existe otro tipo de sistemas basados en métodos ópticos, que permiten obtener de un modo indirecto y en continuo, la concentración de partículas en distintos rangos de tamaño. En este trabajo se ha utilizado un **espectrómetro láser GRIMM** modelo 1107 (Figura 3.10), que realiza la medida de partículas en los rangos PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ mediante la cuantificación de la dispersión angular scattering causada por el paso de partículas de distintos tamaños a través de un haz de luz generado por un diodo láser (780 nm).

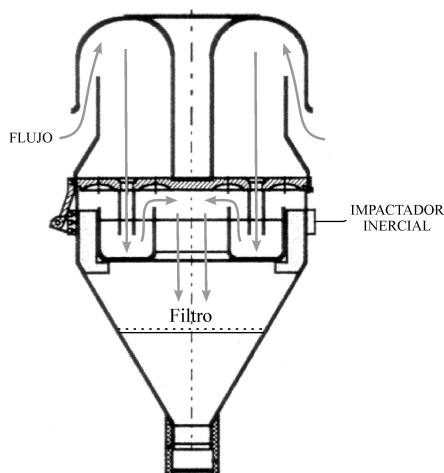


Figura 3.8. Esquema de un cabezal DIGITEL para la medida de PM_{10} o $PM_{2.5}$ (adaptado de SIR S.A., 1999).

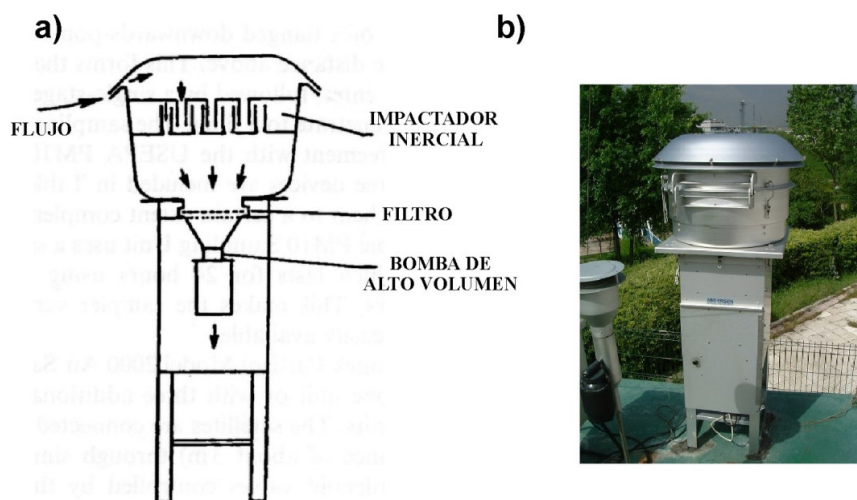


Figura 3.9. Esquema de un equipo manual Graseby-Andersen para la medida de PM_{10} (adaptado de Harrison y van Grieken, 1998) (a) y fotografía del mismo equipo (b).

El aire ambiente es introducido por una bomba con un caudal constante de 1.2 l/min, y pasa a través de un haz láser plano. La luz dispersada por las partículas es detectada a un ángulo de 90° a través de la apertura de un fotodiodo. Las señales desarrolladas por el fotodiodo pasan, después de la adecuada amplificación, a un analizador (pulse height analyzer) de 15 canales desde 0.35 a $10 \mu m$, para la clasificación por tamaños. El número de partículas obtenido en cada rango de tamaño PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 es convertido a masa a través de factores de corrección obtenidos experimentalmente con unidades trazadoras que utilizan distintos tipos de partículas, pudiendo obtenerse valores de concentración cada 6 s como mínimo.



Figura 3.10. Foto del espectrómetro láser GRIMM 1107, utilizado en este trabajo.

Las principales ventajas de este equipo son por un lado que proporciona datos de concentración de partículas de varios rangos de tamaño simultáneamente y en continuo, con una alta resolución temporal y que no elimina los componentes volátiles al no calentar el cabezal de entrada de aire para eliminar el contenido de humedad. En el caso del modelo 1107 utilizado, cuando se supera un valor determinado de humedad relativa se hace pasar una cantidad precisa de aire seco en la corriente de muestra (caudal 0.2 l/min). Por otro lado la obtención de las concentraciones se hace de un modo indirecto, por lo que es necesario realizar medidas simultáneas con equipos manuales de referencia, para comparar los valores obtenidos y si es necesario estimar factores de corrección.

Por último comentar que los métodos de medida automáticos usados para las especies contaminantes gaseosas obtenidas en las redes de la Comunidad y el Ayuntamiento, han sido los de quimiluminiscencia para NO_x , fluorescencia ultravioleta para SO_2 , absorción infrarroja para CO y absorción de la radiación ultravioleta para O_3 . Para la medida de NO_2 y SO_2 en las estaciones EMEP se utilizaron los métodos manuales de Griess-Saltzman y Thorina respectivamente, aunque a partir de 1999 se instalaron equipos suplementarios de medida de NO , NO_2 , NO_x y SO_2 automáticos. Para la determinación de la concentración de SO_4^{2-} particulado en las muestras de PST, han recurrido a la técnica de cromatografía iónica.

Estos métodos y las características de las estaciones que componen ambas redes de medida vienen descritos en MOPTMA (1993).

3.2.2 Intercomparación entre equipos automáticos y manuales de medida de partículas.

La Norma UNE-EN 12341 además de establecer las características del método de referencia para la medida de PM_{10} , describe el procedimiento para comprobar la equivalencia de las medidas de PM_{10} por el método gravimétrico, entre un equipo de prueba y los considerados de referencia. Sin embargo no se hace mención a un procedimiento específico para demostrar la equivalencia con los múltiples equipos automáticos utilizados habitualmente en las redes de medida.

Puesto que como se ha comentado los principales equipos automáticos utilizados, BETA y TEOM, pueden llegar a infravalorar los valores de concentración de PM_{10} hasta en un 35%, el EC Working Group on Particulate Matter ha elaborado una guía, para la realización de intercomparaciones entre estos equipos automáticos y el método de referencia, y para la obtención de factores de corrección para los equipos automáticos (European Commission, 2002). Las series anuales de valores diarios obtenidos con los equipos automáticos una vez corregidas con los factores de corrección estimados, pueden permitir evaluar el cumplimiento de la Directiva 1999/30/CE.

Entre los requerimientos mínimos expuestos en esta guía, cabe destacar principalmente el utilizar equipos de referencia según la Norma UNE-EN 12341, o bien equipos manuales que hayan demostrado su equivalencia con los de la Norma. También la realización de un número mínimo de 30 medidas (muestreos de 24 h) simultáneas válidas entre el equipo automático y el de referencia, en emplazamientos representativos del país correspondiente. Se recomienda llevar a cabo grupos de medidas durante distintas estaciones del año, periodos fríos y cálidos, por si este hecho pudiera afectar a la diferencia en las medidas obtenidas. En el caso de que no haya variaciones significativas entre ambos periodos, se ha de obtener un único factor para todo el año.

La determinación de factores de corrección es variable, recomendándose el uso de las ecuaciones de regresión lineal $Y = a X + b$, o $Y = a X$, entre el equipo de referencia X, y el candidato Y, o bien el ratio promedio de los valores diarios obtenidos con ambos equipos.

En este trabajo se han derivado distintos factores en los emplazamientos de medida de ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS, tomando como definitivo el que generase valores medios anuales y número anual de superaciones del valor límite diario más cercanos a los obtenidos con las medidas del equipo de referencia.

3.2.3 Muestreo de partículas en la fase experimental.

Las medidas se han realizado en dos emplazamientos de características distintas, durante un periodo aproximado de un año en cada uno de ellos. En ambos casos, todos los equipos de medida utilizados se han instalado junto a estaciones de medida automáticas de las redes de calidad del aire, para poder disponer de los valores de los contaminantes gaseosos así como de distintos parámetros meteorológicos disponibles en alguna de ellas.

3.2.3.1 Emplazamiento urbano.

El primer periodo de medidas tuvo lugar entre el día 30 de Junio de 1999 y el 13 de Julio de 2000. Como emplazamiento se eligió el de la estación automática de **ESCUELAS AGUIRRE**, localizada en un entorno urbano típico de la ciudad de Madrid (Figura 3.1). Esta estación pertenece a la red gestionada por el Ayto. de Madrid y sus coordenadas geográficas son 03°40'52''W, 40°25'32''N, con una altitud de 672 m ASL. Está situada en la confluencia de dos importantes vías de tráfico, en un entorno comercial - residencial del centro de Madrid y en el que las principales actividades contaminantes son el tráfico rodado y los procesos de combustión comercial, institucional y residencial asociadas a instalaciones de calefacción y agua caliente.

Durante el periodo de muestreo la estación disponía de un equipo de microbalanza oscilante TEOM Rupprecht & Patacshnick (RP) Co. Inc. Serie 1400, con tubo muestreador calefactor (50°C) y cabezal PM₁₀ 1m³/h RP (P/N 57-00596) flujo 16.7 l/min. La estación disponía además de analizadores automáticos de SO₂, CO, NO_x, NO₂, O₃ e hidrocarburos. Todos los equipos proporcionaban datos con una resolución horaria. Sin embargo no disponía de ningún tipo de sensor de carácter meteorológico, por lo que se han utilizado los datos horarios de precipitación, temperatura y velocidad y dirección de viento procedentes de la estación de **Madrid - Retiro** del Instituto Nacional de Meteorología. Esta estación está situada en el interior del parque del Retiro (03°40'41''W, 40°24'40''N, 667 m ASL), a unos 800 m de ESCUELAS AGUIRRE. Los sensores se encuentran instalados en lo alto de un edificio de cuatro plantas, por lo que es de esperar que sus medidas sean representativas y no se vean afectadas por efectos de apantallamiento aerodinámico.

En este emplazamiento se realizaron muestreos manuales simultáneos de PST, PM₁₀ y PM_{2.5}, con captadores de alto volumen MCV y con cabezales DIGITEL de PM₁₀ y PM_{2.5} (Figuras 3.7 y 3.8). Se utilizó un caudal de aspiración de 20 m³/h para los muestreos de PST y de 30 m³/h para los de PM₁₀ y PM_{2.5}. Los muestreos se efectuaron en días laborables, nunca en fin de semana, a un ritmo de 2 por semana aunque en algunos periodos cortos se llevaron a cabo durante

varios días seguidos. Se utilizaron filtros de fibra de vidrio y para aquellas muestras que fueron analizadas químicamente filtros de cuarzo. En total se obtuvieron 111 muestras de PST, 105 de PM₁₀ y 99 de PM_{2.5}, de las cuales se analizaron químicamente 67 de PM₁₀ y 38 de PM_{2.5}.

3.2.3.2 *Emplazamiento suburbano.*

La estación seleccionada para la siguiente fase experimental del estudio correspondiente al año 2001, fue la situada en el municipio de **ALCOBENDAS** (Figura 3.1). Sus coordenadas geográficas son 03°37'39''W, 40°32'42''N y su altitud es de 667 m ASL. Esta estación automática de medida pertenece a la red gestionada por la Comunidad de Madrid y entró en funcionamiento en este emplazamiento en Febrero de 2000, al no considerarse su anterior ubicación adecuada a efectos de la representatividad de sus datos. Actualmente está considerada como una estación de fondo urbano puesto que está localizada entre un gran parque y una zona residencial, en una avenida de tráfico escaso y ligero en el perímetro del casco urbano de Alcobendas. En la proximidad de la estación se encuentra un polígono industrial de reciente creación dedicado en su mayoría al sector servicios.

La estación de medida disponía de un equipo de atenuación Beta modelo FH62I-N Eberline (FAG) con tubo muestreador calefactado (50°C) y equipado con un cabezal de PM₁₀ 1m³/h Graseby, SA 246b, modelo EPA. Además disponía de equipos de medida que proporcionaban datos horarios de concentración de SO₂, CO, NO, NO₂, O₃ e hidrocarburos. La estación contaba asimismo con sensores de precipitación, temperatura, humedad relativa, presión, radiación solar y velocidad y dirección de viento. Los edificios que se encuentran a un lado de la estación son viviendas unifamiliares de una o dos plantas, alejados unos 30 metros de la misma en dirección Oeste, mientras que los árboles próximos situados al Este en el Parque de Andalucía son escasos y de menor altura. La representatividad espacial de la estación desde el punto de vista meteorológico era bastante aceptable, al estar libre de todo apantallamiento aerodinámico. Sin embargo en el análisis de los datos de dirección de viento se encontró que existía una ausencia total de vientos en torno a la dirección Norte. Al no haberse encontrado explicación física que motivara este comportamiento se concluyó que existía un registro erróneo de los datos de viento correspondientes a esta dirección por un fallo en el software de adquisición de esta variable. Por ello en este estudio se utilizaron los datos de dirección y velocidad de viento de la estación meteorológica de **Madrid - Barajas** (03°32'39''W, 40°27'15''N, 582 m ASL) perteneciente a la red del Instituto Nacional de Meteorología. Se eligió esta estación por ser la más cercana (aproximadamente a unos 8 km) al emplazamiento de ALCOBENDAS, de todas las que componen la red del INM.

En esta estación de medida se han efectuado muestreos de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el periodo comprendido entre los días 08 de Enero de 2001 y 27 de Diciembre de 2001. En el caso de PM_{10} se ha utilizado un equipo gravimétrico de alto volumen Graseby-Andersen, con caudal de aspiración de $68 \text{ m}^3/\text{h}$ (Figura 3.9). Como ya se ha comentado este es el equipo de referencia para el muestreo de PM_{10} según la Norma UNE-EN 12341, por lo que su uso permite realizar intercomparaciones de equipos de medida de PM_{10} . Para el muestreo de $PM_{2.5}$ se ha utilizado un captador de alto volumen MCV con caudal de aspiración de $30 \text{ m}^3/\text{h}$, equipado con un cabezal de corte de $2.5 \mu\text{m}$ DIGITEL. Los muestreos en ambas fracciones han tenido una resolución diaria (24 h).

Semanalmente se han tomado 3 muestras diarias móviles de PM_{10} y 2 de $PM_{2.5}$, de tal modo que durante el año 2001 se obtuvieron un total de 111 y 58 muestras válidas, respectivamente. De este conjunto de muestras, 2 filtros de PM_{10} (en total 84) y 1 de $PM_{2.5}$ (en total 34) semanales fueron seleccionados para su posterior análisis químico.

En esta campaña se ha utilizado asimismo un equipo automático de tipo óptico (espectrómetro láser GRIMM Modelo 1107), para la medida en continuo de concentración de partículas en los rangos de tamaño PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 , con una resolución temporal de medida horaria (Figura 3.10).

3.2.4 Tratamiento y análisis químico de las muestras.

En los muestreos realizados en ESCUELAS AGUIRRE se han utilizado filtros de fibra de vidrio (GF/A Whatman), los cuales tienen un diámetro de 145 mm. Este tipo de filtros se han usado únicamente para determinar concentraciones de partículas en los distintos rangos de tamaño (PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$) en periodos de 24 h. Los filtros utilizados para la caracterización química tanto en ESCUELAS AGUIRRE como en ALCOBENDAS, han sido de fibra de cuarzo (QF20 Schleicher and Schuell) de 150 mm de diámetro.

Los filtros fueron acondicionados y tarados en distintos laboratorios (CIEMAT, Instituto de Salud Carlos III) en condiciones ambiente controladas, antes y después de su uso para la determinación de la concentración de partículas. En el caso en que algunas especies volátiles como el nitrato amónico o el cloruro amónico o algunas especies orgánicas se hayan podido evaporar de los filtros, ha podido producirse una ligera infravaloración de la concentración obtenida de algunos elementos. Después de ello los filtros de cuarzo se dividieron en 3 fracciones para los siguientes tratamientos previos al análisis:

La mitad de cada filtro fue digerida en medio ácido para la determinación de las concentraciones de diversos elementos de interés. Esta digestión se ha llevado a cabo con el siguiente procedimiento:

- Se introduce la fracción del filtro en una bomba de PFA de 60 ml (75 psi) junto con 2.5 ml de HNO_3 y 5 ml de HF. Se cierra la bomba y se somete durante 8 h a 90 °C en una estufa convencional de laboratorio. Una vez transcurrido este tiempo se saca la bomba y se enfría a temperatura ambiente.
- Se abre la bomba y tras añadir 2.5 ml de HClO_4 , se lleva a evaporación total sobre una placa a 200 °C.
- Una vez obtenido un residuo seco, este es disuelto por adición de 2.5 ml de HNO_3 , tras lo cual se le añade agua bi-distilada (grado MilliQ) y se enrasa a 50 ml en un matraz aforado para obtener soluciones finales del 5% HNO_3 que son posteriormente analizadas.

Siguiendo estas mismas pautas se analizan blancos de filtros (cuyos contenidos en elementos analizados se substraen de las concentraciones de las digestiones de las muestras) y patrones de referencia certificados (NBS1633b), para asegurar la calidad de los resultados analíticos obtenidos.

Otra fracción de 1/4 de cada filtro es sometida a un lixiviado mediante agua desionizada (25 ml de agua grado Mili-Q) en un baño ultrasónico para la determinación de las fases solubles (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- y NH_4^+).

Por último la fracción restante del filtro es utilizada para la determinación del contenido total de carbono, C, a partir de secciones de una pulgada de diámetro.

Las concentraciones de Ca, Al, Na, K, Mg, Mn, Sr, Ba, Zn, V, Cr, Ni, Cu, Ti, P, Fe, Pb, As, Co, Li, Be, Sc, Ga, Ge, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Bi, Th y U en las soluciones resultantes de la digestión ácida de los filtros se analizan mediante Espectroscopía de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES) y Espectroscopía de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS). En el caso de ESCUELAS AGUIRRE en el que no se analizaron todos estos elementos, sólo se utilizó el método ICP-AES. Estos análisis fueron realizados en el Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" del CSIC en Barcelona, en el cual se prepararon todas las muestras para el resto de los análisis.

Las concentraciones de SO_4^{2-} , NO_3^- y Cl^- en los lixiviados de los filtros se analizan mediante Cromatografía Iónica y las de NH_4^+ mediante colorimetría FIA. Estos análisis fueron realizados en el Instituto de Salud Carlos III y en el Instituto de Carboquímica del CSIC en Zaragoza.

Los niveles de C se determinan con un analizador elemental CHNS que mide el CO_2 por emisión de infrarojos, producido por la oxidación del C presente en la muestra. Parte de los análisis de este elemento se realizaron en los Laboratorios de Análisis Químicos de la Universidad de Barcelona y parte en los del CIEMAT.

Además de estas concentraciones determinadas directamente, se han podido obtener de un modo indirecto la concentración de sulfato de origen marino mSO_4^{2-} , SiO_2 , CO_3^{2-} y de $\text{C}_{\text{no-mineral}}$.

- El mSO_4^{2-} se obtiene a partir de la concentración existente de Na soluble, mayoritariamente de origen marino, según el ratio molar $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ en agua marina (8.33 eq/eq): $\text{mSO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0.25$ en masa (Duce et al., 1983). Sustrayendo este valor del de concentración de SO_4^{2-} , se obtiene el de sulfato no-marino nmSO_4^{2-} de origen fundamentalmente antrópico.
- Para la obtención de la concentración de SiO_2 se utiliza una relación obtenida experimentalmente (Bergametti et al., 1989; Dulac et al., 1992; Molinaroli et al., 1993; Chiapello et al., 1997) a partir del contenido de Al:

$$\text{SiO}_2 = 2.5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \quad [3.1]$$

- El contenido de carbonato se obtiene a partir de la siguiente relación estequiométrica, suponiendo que todo el Ca y el Mg se encuentran en forma de partícula como carbonato cálcico y magnésico respectivamente:

$$\text{CO}_3^{2-} = 1.5 \cdot \text{Ca} + 2.5 \cdot \text{Mg} \quad [3.2]$$

- Por último el contenido no-mineral de C que incluye a las fracciones de C elemental y orgánico, $\text{C}_{\text{no-mineral}}$, se obtiene restándole el contenido de C en CO_3^{2-} al valor total de concentración de C. Sin embargo estas concentraciones así obtenidas pueden estar infravaloradas, puesto que las partículas que contienen carbonatos pueden reaccionar con compuestos ácidos en la atmósfera (reacción [1.18]) produciéndose una pérdida de C por volatilización en forma de CO_2 gaseoso. Ello produciría una sobrestimación de los valores de

CO₃²⁻. Por ello se ha estimado el grado de infravaloración de C_{no-mineral} que se pueda haber producido, a partir de los datos experimentales obtenidos.

3.3 PROCEDIMIENTOS DE ANÁLISIS DE DATOS PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS FUENTES DE PARTÍCULAS.

Una vez obtenidos las series de datos de concentración y composición química del material particulado en Madrid, ha sido posible aplicar una serie de técnicas estadísticas para la identificación de las principales fuentes involucradas, estimar sus contribuciones a las concentraciones obtenidas y determinar geográficamente las fuentes remotas a partir del uso de componentes trazadores y de información meteorológica de diversa índole.

Aunque las técnicas estadísticas utilizadas son de sobra conocidas y sus fundamentos pueden encontrarse en la bibliografía especializada, su aplicación en este estudio en concreto requiere la resolución y adopción de criterios adecuados que conduzcan a una interpretación final coherente de los resultados. Como dichos criterios afectan a distintos pasos seguidos en la aplicación de los métodos en este trabajo, a continuación se han descrito y justificado estos pasos pormenorizadamente.

3.3.1 Análisis de identificación y contribución de fuentes de partículas.

Con el objetivo de asignar las concentraciones de partículas obtenidas en un emplazamiento de medida entre los distintos tipos de fuentes emisoras posibles, se han desarrollado los denominados modelos matemáticos orientados al receptor, también conocidos como "de receptor". Se han publicado varias revisiones bibliográficas acerca de sus características y aplicaciones, entre las que cabe destacar las llevadas a cabo por Henry et al. (1984), Thurston y Lioy (1987) y Gordon (1988).

Estos modelos están basados en un principio de conservación de la masa, de tal modo que si existe un número m de fuentes, la concentración total de partículas obtenida en el emplazamiento de muestreo, será la suma de las contribuciones individuales de cada fuente:

$$C = \sum_{i=1}^m S_i \quad (3.10)$$

Puesto que dicho material está compuesto por distintos componentes químicos, digamos n , la concentración de cada uno de ellos podrá representarse como:

$$C_j = \sum_{i=1}^m q_{ji} \cdot S_i, j = 1, \dots, n \quad (3.11)$$

siendo q_{ji} , **la fracción de la masa del componente j emitida por la fuente i** . Y si se ha obtenido un número p de muestras de partículas, entonces la concentración del elemento j en la muestra k vendrá representada como:

$$C_{jk} = \sum_{i=1}^m q_{ji} \cdot S_{ik}, j = 1, \dots, n; \quad k = 1, \dots, p \quad (3.12)$$

siendo S_{ik} , **la contribución de la fuente i a la concentración total de partículas obtenida en la muestra k** .

Estos modelos utilizan como datos de partida las concentraciones de partículas y de sus componentes químicos, obtenidas en un emplazamiento de medida durante una serie de intervalos fijos de tiempo, normalmente 24 h, y su objetivo es obtener para cada uno de ellos la contribución de las distintas fuentes S_{ik} y los perfiles químicos de masa de dichas fuentes q_{ji} .

En el caso en que no exista información previa acerca de las principales fuentes emisoras de partículas ni por lo tanto de sus perfiles químicos, suelen utilizarse métodos multivariantes para su determinación. En este trabajo se ha empleado análisis factorial para la identificación de las fuentes y regresión multilineal para la obtención cuantitativa de las contribuciones de masa y de los perfiles químicos.

3.3.1.1 *Análisis factorial.*

Su fundamento estriba en la eliminación de la redundancia que supone el manejo de variables que presentan una alta correlación entre si.

Esta técnica permite reemplazar el conjunto inicial de variables de trabajo por nuevas variables o factores, combinaciones lineales de las n variables originales, cuya principal propiedad es que no están correlacionadas entre si, y que contienen virtualmente toda la información de las variables originales. Por ello su uso permite un análisis simplificado del problema estudiado, facilitando su interpretación.

Los factores representan ecuaciones de ejes ideales que definen un hiper - elipsoide de dimensión n , de tal modo que contiene por completo a la nube de puntos que forman los valores de todas las variables consideradas. Estas ecuaciones son calculadas bajo las condiciones matemáticas de que los ejes sean perpendiculares entre si y de que el primero de ellos, el más largo, haga máxima la variabilidad o dispersión relativa de la nube de puntos sobre él, el segundo haga máxima la dispersión en un plano perpendicular al primero y así sucesivamente hasta obtener tantos ejes o factores como variables originales. Como los ejes son perpendiculares entre si, sobre cada uno de ellos se proyecta la parte de dispersión que no podría proyectarse sobre ningún otro, es decir que es independiente de la del resto de ellos. Los últimos factores que aparezcan, normalmente proyectarán muy poca dispersión de la nube de puntos en las direcciones que definen. Es decir apenas contendrán información sobre la variabilidad de los valores. Desechando estos factores siguiendo un criterio determinado, se habrá simplificado la dimensión del problema al trabajar ahora con un número de factores m , menor al de variables originales n .

Como los factores representan nuevas variables ficticias deberán ser interpretadas adecuadamente. Para ello habrá que considerar que en la ecuación que define a cada factor, habrá algunas variables que contribuyan más a su configuración, pesarán más en su diseño, mientras que otras pesarán o influirán menos en ella. Este peso vendrá dado por los valores de los coeficientes de las variables originales en la ecuación.

A continuación se describe de la manera más resumida posible el procedimiento matemático para la determinación de los factores.

De un modo general el análisis factorial opera sobre n variables aleatorias observables C_1, \dots, C_n , y trata de encontrar $m+n$ nuevas variables o factores, F_1, \dots, F_m ($m \leq n$), U_1, \dots, U_n , que verifican el llamado **modelo factorial lineal** (Cuadras, 1991):

$$\begin{array}{ccccccc} C_1 & = & a_{11} \cdot F_1 & + & a_{12} \cdot F_2 & + & \dots + a_{1m} \cdot F_m + d_1 \cdot U_1 \\ & & \dots & & \dots & & \dots \\ C_n & = & a_{n1} \cdot F_1 & + & a_{n2} \cdot F_2 & + & \dots + a_{nm} \cdot F_m + d_n \cdot U_n \end{array} \quad (3.13)$$

Las nuevas variables F_1, \dots, F_m son los **factores comunes** puesto que influyen en común en las n variables de partida, mientras que U_1, \dots, U_n son los **factores únicos** de modo que cada U_j representa la variabilidad intrínseca de la variable C_j .

Los coeficientes a_{ji} son los denominados **cargas factoriales** o "loadings" e informan de la relación existente entre las variables y los factores comunes. La determinación de la matriz de las cargas factoriales, la llamada **matriz factorial [A]**, es el objetivo de este tipo de análisis:

$$[A] = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nm} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Como paso previo a su determinación es aconsejable transformar previamente a las variables, de tal modo que sus magnitudes sean comparables. De otro modo los componentes presentes en valores más bajos serían ignorados frente a las presentes en valores más altos. Uno de los procesos típicos de transformación consiste en restar a cada valor de cada variable C_{jk} , su media \bar{C}_j y dividirlo por su desviación estándar σ_j :

$$Z_{jk} = \frac{C_{jk} - \bar{C}_j}{\sigma_j} \quad (3.15)$$

Así todas las variables una vez transformadas tendrán media cero y desviación estándar 1. Se trata entonces de **variables autoescaladas o tipificadas** (Cela et al., 1994). Si se trabaja con este tipo de variables se puede demostrar que las cargas factoriales representan a los coeficientes de correlación entre las variables y los factores (Cuadras, 1991). Además para cada variable se cumple que:

$$\text{Var}(Z_j) = 1 = a_{j1}^2 + \dots + a_{jm}^2 + d_j^2, j=1, \dots, n \quad (3.16)$$

A la cantidad:

$$h_j^2 = \sum_{i=1}^m a_{ji}^2 \quad (3.17)$$

se la denomina **comunalidad** y representa la dispersión total de la variable Z_j explicada por el conjunto de los factores comunes. Por su parte la cantidad d_j^2 es la llamada **unicidad** y representa la variabilidad intrínseca de Z_j , no explicada por los factores extraídos, cumpliéndose que:

$$1 = h_j^2 + d_j^2 \quad (3.18)$$

Una vez hechas estas puntualizaciones, se puede introducir el procedimiento para la obtención de la matriz factorial [A], que consiste en diagonalizar la llamada **matriz de**

correlaciones reducida [R*] de las variables. Se verifica que la matriz de correlaciones se puede expresar como (Cuadras, 1991):

$$[R] = [A] [A]^t + [D^2] \quad (3.19)$$

siendo $[D^2]$ la matriz diagonal que tiene en la diagonal principal los valores de las unicidades, d_j^2 , y el resto de los valores nulos. A partir de ella se construye la matriz de correlaciones reducida $[R^*]$, formada por las correlaciones entre las distintas variables, con la modificación de mostrar en la diagonal los valores de las communalidades, h_j^2 :

$$[R^*] = \begin{pmatrix} h_{11}^2 & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & h_{22}^2 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & h_{nn}^2 \end{pmatrix} = [A] [A]^t \quad (3.20)$$

El proceso de diagonalización de una matriz parte de la obtención de sus autovalores y autovectores. Se dice que λ es un autovalor o valor propio de la matriz $[P]$, si para algún vector columna distinto de cero \mathbf{v} :

$$[P] \mathbf{v} = \lambda \mathbf{v} \quad (3.21)$$

Siendo \mathbf{v} un autovector o vector propio de $[P]$, perteneciente a λ (Lipschutz, 1991). Los autovalores se obtienen resolviendo la ecuación característica, a partir de:

$$\det[P - \lambda I] = 0 \quad (3.22)$$

Para cada autovalor λ obtenido se calculan sus autovectores asociados, puede haber varios, resolviendo el sistema de ecuaciones lineales homogéneas cuya expresión es:

$$[P - \lambda I] \mathbf{v} = 0 \quad (3.23)$$

de tal manera que se cumple:

$$[P] [T] = [T] [D_\lambda] \quad (3.24)$$

Siendo $[T]$ la matriz con los autovectores en columnas y $[D_\lambda]$ la matriz diagonal de autovalores. Además se cumple que la suma de los autovalores es igual a la traza de $[P]$ y su producto es igual al $\det [P]$.

Si $[P]$ es una matriz simétrica, como es el caso de $[R^*]$, entonces se cumple que:

- Los autovalores son siempre reales
- Dos autovectores asociados a autovalores distintos son siempre ortogonales
- Se puede expresar como el producto:

$$[R^*] = [L] [D_\lambda] [L]^t \quad (3.25)$$

Siendo $[D_\lambda]$ la matriz diagonal de autovalores en orden decreciente y $[L]$ una matriz ortogonal ($[L] [L]^t = [L]^t [L] = I$), formada por autovectores normalizados asociados a esos autovalores en columnas.

Por comparación con (3.20) resulta que la matriz factorial $[A]$ se obtiene a partir de la expresión:

$$[A] = [L] [D_\lambda^{1/2}] \quad (3.26)$$

Siendo $[D_\lambda^{1/2}]$ la matriz diagonal de las raíces de los autovalores en orden decreciente. De este modo, se cumple que cada autovalor representa la variabilidad de la nube de puntos que explica cada factor y que:

$$\lambda_i = \sum_{j=1}^n a_{ji}^2 \quad (3.27)$$

Una vez conocidos las cargas factoriales, es posible interpretar la relación existente entre cada factor y las variables de partida, con lo que se habrá reducido la dimensión del problema.

Sin embargo como las comunales que forman la diagonal de $[R^*]$ son a priori desconocidas, habrán de estimarse de algún modo. Para ello existen dos metodologías aplicables.

En el caso de **análisis de componentes principales** se considera que todas las comunales tienen como valor la unidad. Es lo mismo que asumir que no existen componentes únicos en (3.13) o que las unicidades son nulas, es decir que la variabilidad total de las variables es explicada por completo por los componentes principales obtenidos. Este método se utiliza cuando el objetivo es únicamente reducir el número de variables de partida del problema en cuestión.

En el método de **factores principales o comunes** se considera que la unicidad no tiene porqué ser nula. En este caso se emplea un método iterativo llamado refactorización, partiendo de unos valores iniciales de las comunales. Estos valores iniciales pueden ser todos 1, aunque también se puede emplear por ejemplo, el coeficiente de correlación múltiple entre cada variable y el resto de las mismas. A partir de ellos se calculan las cargas factoriales y con ellos la matriz

factorial y nuevas comunilidades usando la expresión (3.17), las cuales diferirán en un cierto grado de las originales pero que serán más próximas a las verdaderas y que de nuevo se emplearan en proporcionar nuevas cargas y comunilidades. El método se detendrá cuando se alcance un criterio de parada, como que la diferencia máxima entre dos estimaciones sucesivas de comunilidades sea inferior a un valor crítico establecido. Normalmente se aplica el método de factores principales cuando el objetivo es explicar la estructura causal que origina las relaciones entre las variables así como la variación específica de cada una de ellas (Carrasco y Hernán, 1993).

De este modo es posible obtener las cargas factoriales asociados a un número n de factores igual al de variables. Sin embargo ya se ha comentado que no tiene sentido trabajar con todos ellos. Por eso existen varios criterios para determinar el número de factores que interesa retener sin pérdida de generalidad. Uno de los más utilizados en el caso de utilizar variables tipificadas, es retener únicamente los factores cuya varianza explicada, es decir el autovalor asociado, sea mayor que 1. En caso contrario representaría menos varianza que las variables originales, por lo que contendría menos información.

Sin embargo muchas veces no será fácil interpretar todos los factores obtenidos. Esto es debido a que se parte de un primer factor que condensa la máxima información o inercia de la nube de puntos, lo que va a condicionar el cálculo y por lo tanto la interpretación de los factores restantes. Por eso lo que se hace normalmente es sacrificar la ubicación ideal de los ejes asociados a los factores, haciéndolos rotar de tal manera que disminuyendo la variabilidad de los datos que cada uno explica, se gane en agrupación verosímil de variables y por tanto en interpretabilidad práctica. Una vez aplicada la rotación, ni la variabilidad total explicada por los factores ni las comunilidades de cada uno de ellos varían.

Una de las más conocidas y utilizadas es la rotación ortogonal **varimax**, la cual produce una nueva matriz de factores ortogonales (Kaiser, 1959). Simplifica la matriz factorial por columnas favoreciendo el aumento de las cargas factoriales de mayor valor frente a los de menor valor, los cuales se ven reducidos. Esto favorece la interpretación del modelo factorial final una vez rotado.

Una vez definidos los factores o ejes, se pueden calcular las nuevas coordenadas de todos los valores que toman las variables originales, es decir los puntos de la nube, sobre ellos. A estos valores se les denomina **puntuaciones** o "scores". Hay que tener en cuenta que si se ha trabajado con variables tipificadas, las puntuaciones que se obtienen también lo están.

En el caso de componentes principales, las puntuaciones se obtienen a partir de la siguiente fórmula:

$$P_{ik} = \sum_{j=1}^n \frac{a_{ji}}{\lambda_i} \cdot Z_j, \quad i = 1, \dots, m; k=1, \dots, p \quad (3.28)$$

En el análisis de factores principales existen varias maneras para obtenerlos, como por ejemplo el método de estimación por regresión (Cuadras, 1991) que es el que utilizan la mayoría de los softwares de estadística:

$$[P] = [A]^t [R]^{-1} [Z] \quad (3.29)$$

En este estudio en particular, las variables de trabajo C_j , han sido los componentes químicos analizados de las muestras de material particulado. Estos componentes mostrarán un mayor grado de correlación entre sí en función de que hayan sido emitidas por la misma fuente, por lo que los factores obtenidos representarán entonces las fuentes u orígenes de las partículas medidas. Su interpretación se hará entonces en función del análisis de la matriz factorial $[A]$, teniendo en cuenta criterios físico-químicos de formación de partículas o de la naturaleza de las fuentes.

Para la obtención de $[A]$ se ha empleado el método de factores principales con communalidades iniciales iguales a 1, seguido de rotación varimax. Las variables de partida han sido tipificadas y se han escogido aquellos factores con autovalores asociados > 1 , siempre que su elección tuviera una explicación real. Se han utilizado distintos paquetes de software estadístico tales como, STATGRAPHICS® Plus V.4, STATISTICA® 6.0 y SPSS® 10.0 para Windows.

Las técnicas multivariantes basadas en el análisis factorial, han sido utilizadas en multitud de ocasiones para la determinación de las fuentes de material particulado (Henry y Hidy, 1979; Alpert y Hopke, 1981; Thurston y Spengler, 1985a; Pio et al., 1989, 1991, 1996, 1998; Chow et al., 1992; Harrison et al., 1996, 1997a,b; Querol et al., 2001b) incluyendo en ocasiones variables de tipo meteorológico (Thurston y Spengler, 1985b; Sánchez-Ccoyllo y Andrade, 2002).

Sin embargo es necesario destacar que tienen una serie de limitaciones asociadas (Henry et al., 1984; Thurston y Spengler, 1985a; Ito et al., 1986). Para obtener resultados fiables y estables es necesario trabajar con un número suficientemente alto de muestras de partículas, entre 50 y 100, lo cual no siempre es posible. Ito et al. (1986) demostraron los drásticos cambios que se producían en los resultados obtenidos en un análisis factorial, al reducir progresivamente el número de muestras utilizadas. Por otro lado el grupo de componentes químicos analizados ha de ser suficientemente extenso y estadísticamente independiente como para caracterizar adecuadamente todas las fuentes posibles.

En este estudio estaba plenamente justificado el uso de estas técnicas puesto que se analizó un grupo de componentes químicos muy completo y en el caso del PM₁₀ se utilizó un número de muestras suficientemente alto.

3.3.1.2 *Análisis basado en la regresión multineal.*

Una vez identificadas las fuentes de partículas a partir del análisis factorial, se trata de obtener las contribuciones de las mismas en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a la concentración de partículas obtenida en cada muestra, (S_{ik} en (3.12)). Una de las técnicas más utilizadas consiste en considerar los componentes químicos con mayores cargas en cada factor, como trazadores de las distintas fuentes que representan esos factores (Kleinman et al., 1980). En este caso se efectúa una **regresión multineal escalonada o por pasos** (stepwise regression), entre los valores diarios de concentración de partículas obtenidos como variable dependiente Y_k y los de los elementos trazadores seleccionados como dependientes x_{km} . De este modo se asume que la cantidad del trazador en la muestra es proporcional al impacto total de la fuente sobre el receptor.

En el llamado **modelo de regresión multineal de error normal** (Canavos, 1988; Neter et al., 1990):

$$Y_k = \beta_0 + \beta_1 x_{1k} + \beta_2 x_{2k} + \dots + \beta_m x_{mk} + \varepsilon_k \quad (3.30)$$

se supone que m variables independientes de predicción, x_1, x_2, \dots, x_m , ejercen algún tipo de influencia sobre una variable de respuesta Y . A partir de un cierto número de observaciones simultaneas, p , de las variables es posible obtener estimadores de los valores de los coeficientes de la regresión $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_m$. Estos valores representan el efecto parcial de cada variable x_i , sobre la variable Y .

El modelo es llamado de error normal porque se supone que los términos ε_k , que representan el error aleatorio no observable asociado con cada Y_k , son variables aleatorias independientes y que siguen una distribución normal $N(0, \sigma^2)$ para toda $k=1,2,\dots,p$. El cumplimiento de esta suposición es fundamental puesto que entonces cada Y_k también está normalmente distribuida con $N(\beta_0 + \beta_1 x_{1k} + \beta_2 x_{2k} + \dots + \beta_m x_{mk}, \sigma^2)$, lo cual va a determinar los procedimientos de estimación de los parámetros β_i . También influirá de forma determinante en el test basado en la distribución F de Fisher - Snédecor, que se utiliza para determinar la significación estadística de la regresión.

Este test permite evaluar de un modo global el modelo de regresión obtenido. Considera como hipótesis nula el que todos los parámetros β_i son iguales a 0, es decir que no existe ninguna relación entre las variables de predicción x_i y la variable de respuesta Y , y como hipótesis alternativa el que no todos los parámetros son nulos. El estadístico del test viene dado por F^* definido como:

$$F^* = \frac{SCR / m}{SCE / (p - m - 1)} = \frac{CMR}{CME} \quad (3.31)$$

siendo CMR y CME los valores cuadráticos medios de la regresión y del error respectivamente. SCR es la suma de cuadrados de la regresión y representa la variación de la observación que es atribuible al efecto lineal de x_i sobre Y , mientras que SCE es la suma de cuadrados del error y representa la variación de las observaciones con respecto a la recta de regresión estimada. Se definen como:

$$SCR = \sum_{k=1}^p (Y \text{ mod}_k - \bar{Y})^2 \quad (3.32)$$

$$SCE = \sum_{k=1}^p (Y_{\text{obs}_k} - Y \text{ mod}_k)^2 \quad (3.33)$$

donde, Y_{mod} es el valor de Y calculado a partir del modelo multilineal obtenido, Y_{obs} es el valor observado experimentalmente e \bar{Y} es el valor promedio de las p observaciones.

El rechazo de la hipótesis nula, se produce siempre que el valor de F^* se encuentre en el interior de una región crítica de tamaño α (nivel de significación) en el extremo superior de la distribución. Es decir, cuando F^* sea mayor que el valor que toma la distribución de la función F de Fischer - Snedecor definida por $F(1-\alpha, m, p-m-1)$. El **nivel de significación** α representa la probabilidad de rechazar la hipótesis nula siendo cierta y se denomina **nivel de confianza** al valor $1-\alpha$.

En lo que respecta a la llamada regresión multilineal escalonada o por pasos, este método permite incluir sucesivamente las variables que mayor significación estadística tienen, hasta obtener el mejor modelo posible. En cada paso el procedimiento permite evaluar si la inclusión de la nueva variable determina el que alguna de las anteriormente elegidas pierda significación estadística de tal modo que pueda ser eliminada del modelo. El proceso continúa hasta que la significación estadística no sea discernible para el coeficiente de la última variable que ha entrado en la ecuación. Los procesos de decisión de inclusión o eliminación de variables están basados en

la reducción del valor cuadrático medio del error y se llevan a cabo a partir de test de hipótesis parciales para un nivel de confianza determinado, basados de nuevo en la distribución F (Canavos et al., 1988; Neter et al., 1990).

La contribución de cada fuente i a la muestra u observación k , S_{ik} se obtiene entonces como:

$$S_{ik} = B_i \cdot C_{ik} \quad (3.34)$$

donde B_i es el coeficiente de la regresión para el elemento trazador de la fuente i y C_{ik} la concentración de este elemento trazador en la muestra j .

La técnica aplicada hasta ahora tiene como principal defecto que normalmente alguno de los componentes químicos considerados trazadores puede estar relacionado con más de una fuente, produciéndose problemas de **multicolinealidad** asociados a relaciones de dependencia entre los componentes trazadores. Este es un problema típico del análisis de regresión multilíneal y que aparece cuando algunas de las variables de predicción x_i están correlacionadas. La multicolinealidad afecta a las estimaciones de mínimos cuadrados de los coeficientes de la regresión, ya que entonces no representan a los efectos individuales de x_i sobre la respuesta Y , sino que reflejan un efecto parcial sobre la misma. Por ello no representarán con exactitud (sobrestimarán) el impacto o grado de emisión de la fuente a la que tienen asociado la mayor carga. Se han propuesto algunas modificaciones para evitar este problema, calculando las contribuciones de estos elementos trazadores asociadas a las otras fuentes, (Morandi et al., 1987; Hosiokangas et al., 1999).

Henry y Hidy (1979), propusieron efectuar la regresión de los valores de concentración de partículas de las muestras, frente a los correspondientes de las puntuaciones de cada componente principal obtenida. Como los factores por definición son ortogonales, no están correlacionados. De este modo se evita que aparezcan problemas de multicolinealidad en la regresión múltiple. Sin embargo como ya se ha comentado, al trabajar con variables tipificadas las puntuaciones resultantes también lo están (tienen media cero y desviación típica 1). Esto implica que están referidos a un valor medio y no a su cero real, por lo que no son estimaciones reales de la masa aportada por cada fuente a cada muestra, pese a que sean proporcionales a ellas. Se trata de distancias relativas a efectos comparativos, ya que son proyecciones de datos centrados respecto de su valor medio. Por eso pueden aparecer valores positivos y negativos. Thurston y Spengler (1985a), propusieron una metodología para resolver este problema basada en la obtención de la puntuación correspondiente a una muestra ficticia añadida de masa nula. Esta

puntuación nula se calcula con la ecuación (3.28) o la (3.29) según el caso, introduciendo los valores tipificados de los n componentes con masa nula:

$$Z_{j0} = \frac{0 - \bar{C}_j}{\sigma_j} \quad (3.35)$$

Así se obtienen nuevos valores de las puntuaciones para los i factores y las k muestras, denominadas **puntuaciones absolutas**, PA_{ik} , restando a cada uno de ellos el valor obtenido de la puntuación correspondiente a masa nula. Esto es equivalente a transformar las coordenadas de las puntuaciones sobre los ejes que definen los factores, al trasladar el origen de dichos ejes al punto correspondiente a masa cero.

De este modo al efectuar la regresión múltiple de los valores de concentración de las muestras sobre las puntuaciones absolutas,

$$PM_i = pm_0 + \sum_{i=1}^m B_i \cdot PA_{ik} \quad (3.36)$$

se puede obtener la contribución de la fuente i a la muestra k a través de los coeficientes de la regresión B_i , siempre que sean estadísticamente significativos, de la siguiente manera

$$S_{ik} = B_i \cdot PA_{ik} \quad (3.37)$$

Por su parte pm_0 representará la concentración de partículas no atribuible a ninguna de las fuentes identificadas. Cuanto más próximo sea este valor a 0, mejor representará este modelo la naturaleza y contribución de las fuentes que afectan al punto de medida.

Una vez obtenidas las contribuciones de las fuentes S_{ik} , es posible determinar sus perfiles químicos, q_{ji} en (3.11). Para ello se recurre de nuevo a la regresión multilineal, utilizando esta vez como variable dependiente los valores de concentración de cada componente en cada muestra C_{jk} , y como independientes los de contribución de las fuentes a las mismas:

$$C_{jk} = C_0 + \sum_{i=1}^m \gamma_{ji} \cdot S_{ik} \quad (3.38)$$

Así, cada coeficiente γ_{ji} estadísticamente significativo representará el contenido del componente C_j en la fuente i y esto permitirá obtener valores porcentuales promedios de concentración de cada elemento asociados a cada fuente:

$$C_{\%ji} = \frac{\gamma_{ji} \cdot \bar{S}_i}{C_j} \cdot 100 \quad (3.39)$$

C_0 representará asimismo la cantidad de C_j en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, no atribuible a las emisiones de ninguna de estas fuentes. En el caso de que saliese negativo no tendría significado físico por lo que se forzaría a la recta de regresión múltiple a que pasara por el origen (Pio et al., 1991; Harrison et al., 1996). Sin embargo hay que tener en cuenta que podrían obtenerse contribuciones significativas de masa negativas de algunas fuentes para distintos elementos, lo que podría interpretarse como un efecto sumidero.

De esta manera quedaría resuelto el problema expuesto en la expresión (3.12), habiéndose determinado tanto las fuentes de partículas que afectaron al entorno de medida, como sus contribuciones a la concentración obtenida en cada muestra y el contenido medio porcentual de cada componente químico en cada fuente.

3.3.2 Análisis de probabilidad de tiempo de residencia.

Como se ha visto las técnicas de modelización orientadas al receptor, permiten identificar las fuentes o el origen de las partículas a partir de los componentes químicos analizados. Incluso es posible realizar estimaciones cuantitativas de las contribuciones específicas de cada una de las fuentes, a la concentración obtenida en las muestras de partículas. Sin embargo con esta metodología no es posible obtener ninguna información acerca del origen geográfico de dichas fuentes de partículas. En el caso de la contaminación por partículas hay que considerar la posible existencia de aportes procedentes de regiones lejanas o remotas, producidos por fenómenos de transporte a larga distancia. En concreto los países situados en la cuenca mediterránea, se ven afectados con cierta frecuencia por fenómenos de intrusión de masas de aire norteafricanas, que transportan cantidades apreciables de partículas de origen mineral procedentes de las regiones desérticas de África. Asimismo existe la posibilidad de que se produzca un transporte de partículas, tales como sulfatos (Stohl, 1996), con origen en distintas zonas del continente europeo.

Para caracterizar posibles procesos meteorológicos de transporte de partículas desde escalas locales a sinópticas e identificar las áreas fuente, hace falta incluir información relativa al origen de las masas de aire que afectan al emplazamiento de medida.

Para ello existen distintas técnicas matemáticas con base estadística que permiten determinar regiones fuente de contaminantes, utilizando la información proporcionada por

retrotrayectorias calculadas para el periodo de medida. Una de estas técnicas es conocida como **análisis de probabilidad de tiempo de residencia** (Ashbaugh et al., 1983, 1985) y utiliza distintas funciones para determinar el origen geográfico y las rutas de transporte preferentes de las masas de aire, que afectan a un entorno bajo unas condiciones determinadas relativas a un contaminante.

Esta técnica ha sido aplicada con éxito para localizar áreas fuente remotas de partículas con contenido de azufre que afectan a distintos parques nacionales de EEUU (Ashbaugh et al., 1985; Bresch et al., 1987; Malm et al., 1990), de elementos presentes en el agua de lluvia (Zeng and Hopke, 1989; Gimeno et al., 1995a,b; Hernández et al., 1996), de distintos contaminantes gaseosos como PAN, O₃, NO_x, SO₂ (Sirois y Bottenheim, 1995; Rúa et al., 1998; Gimeno et al., 1999) y de otros componentes de partículas (Gao et al., 1994; Gebhart et al., 2001).

La base de este tipo de análisis, es la determinación de la probabilidad con la que una masa de aire que va a afectar a un área determinada de interés puede haber residido con posterioridad en distintos espacios geográficos. Para ello se calcula un conjunto numeroso de retrotrayectorias que cubra todo el periodo de medida T. Cada trayectoria está formada por la unión de las posiciones geográficas calculadas por el modelo, durante cada paso temporal de integración, Δt . Si se divide el área geográfica de interés en una malla de celdas de un tamaño determinado, es posible calcular el número de veces que la masa de aire ha residido en cada una de las celdas durante T, a partir del número de posiciones de todas las trayectorias calculadas que están contenidos en cada una de ellas.

De este modo la probabilidad de que a lo largo del periodo completo de medida T, una parcela de aire cualquiera haya residido o permanecido en la celda ij-ésima, está determinada por:

$$P(A_{ij}) = \frac{n_{ij}}{N} \quad (3.40)$$

siendo n_{ij} el número de posiciones de todas las trayectorias que están contenidos en la celda ij, y N el número de posiciones de todas las trayectorias calculadas durante T.

Si lo que interesa es conocer las zonas en las que preferentemente residen las masas de aire que afectan a la zona de medida bajo una circunstancia especial, habrá que obtener el número de posiciones contenidos en la celda ij-ésima, de las trayectorias que corresponden a los días en que se produce dicha circunstancia especial, m_{ij} . Esta circunstancia puede ser por ejemplo, que en el punto de medida se obtengan **valores extremos** de un contaminante o componente químico, es decir **por encima de un valor de concentración dado**. Entonces la probabilidad de que a lo

largo del periodo completo de medida T, una parcela de aire que llegue a la región de medida cuando en ella se miden valores extremos del contaminante considerado haya permanecido en la celda ij-ésima será:

$$P(B_{ij}) = \frac{m_{ij}}{N} \quad (3.41)$$

De este modo es posible determinar aquellas zonas geográficas en las que la masas de aire han permanecido con más frecuencia, con anterioridad a su llegada al punto de medida, tanto en el periodo completo de medida T, como en el caso particular de que en el se obtengan valores extremos de un contaminante. En este último caso es posible suponer que las regiones caracterizadas con una probabilidad de residencia alta, serán regiones fuente del contaminante considerado.

En ambos casos se presenta el problema de que el punto de medida, en el que estará el origen de todas las trayectorias calculadas y sus zonas circundantes cercanas, serán las que presenten mayores valores de probabilidad de tiempo de residencia. Este resultado no aporta información acerca de las regiones fuente puesto que todas las trayectorias han de pasar por el origen y sus alrededores lo que limita la interpretabilidad del resto de los valores. Por eso es conveniente normalizar los valores de probabilidad obtenidos. Para ello Ashbaugh et al. (1985), define las llamadas función de probabilidad condicional y función de contribución de fuentes. En este trabajo se ha utilizado la **función de probabilidad condicional (FPC)**.

Su obtención consiste en determinar la probabilidad de que una parcela de aire que ha residido en la celda ij-ésima, pueda llegar al punto de medida cuando en él se obtienen valores extremos de un contaminante. O lo que es lo mismo la probabilidad de que se produzca el suceso B_{ij} habiéndose producido el A_{ij} . En este caso se cumple:

$$P(B_{ij} / A_{ij}) = \frac{P(B_{ij} \cap A_{ij})}{P(A_{ij})} = \frac{P(B_{ij})}{P(A_{ij})} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad (3.42)$$

pudiéndose calcular los valores de esta función para cada celda de la malla considerada. De este modo cada vez que las masas de aire que afecten al área de medida hayan permanecido o atravesado regiones en las que se han obtenido valores altos de FPC, con mucha probabilidad se alcanzarán en superficie valores extremos del contaminante considerado. Así se pueden identificar aquellas zonas que potencialmente pueden contribuir a la concentración de dicho contaminante en el punto de medida, por un proceso de transporte a larga distancia.

Una de las ventajas asociada al uso de FPC, es que se puede determinar la significación estadística de los valores obtenidos a través de diversos tests estadísticos (Vasconcelos et al., 1996). Su determinación es necesaria puesto que hay que considerar la posibilidad de que no exista relación entre la ruta de transporte de la masa de aire y la concentración del contaminante medido en superficie, de tal modo que por casualidad se pueden alcanzar valores altos de este último asociados a zonas con valores altos de FPC. En este caso se ha aplicado el denominado **test Binomial** (Bresch et al., 1987), cuya aplicación es relativamente sencilla.

Sea x una variable aleatoria que representa el número de éxitos en n ensayos y p la probabilidad de éxito de cualquiera de ellos. Se dice que tiene una distribución binomial con función de probabilidad:

$$f(x; n, p) = \frac{n!}{(n-x)!x!} \cdot p^x \cdot (1-p)^{n-x}, x = 0, 1, 2, \dots, n \quad (3.43)$$

Al parámetro p de la función se le denomina **parámetro de proporción** y es desconocido a priori. Sin embargo es posible obtener un estimador de su valor a partir de:

$$\hat{p} = X / n \quad (3.44)$$

siendo X el número de éxitos en los n ensayos, pudiéndose además calcular un intervalo de confianza de este parámetro para un nivel de significación establecido (Canavos, 1988).

En el caso que nos ocupa, el valor de la FPC en la celda ij , sería asimilable al parámetro estimado \hat{p} , al considerar a m_{ij} como el número de éxitos producidos en la ejecución de n_{ij} experimentos:

$$P(B_{ij} / A_{ij}) = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} = \hat{p} \quad (3.45)$$

Si el límite inferior de su intervalo de confianza es superior al llamado nivel nulo:

$$P_0 = M/N \quad (3.46)$$

entonces se considera al valor de p estimado estadísticamente significativo (Vasconcelos et al., 1996). M es el número total de posiciones correspondientes a las trayectorias que alcanzan el punto de medida cuando en él se registran valores extremos del contaminante y N el número total de posiciones de todas las trayectorias calculadas durante el periodo T . Entonces P_0 representa la proporción de posiciones de trayectorias calculadas durante T , que corresponden a trayectorias que alcanzan el punto de medida cuando se registran valores extremos del contaminante considerado. También representa la probabilidad de que una cualquiera de las posiciones de las trayectorias calculadas en T , corresponda a una trayectoria que alcanza el punto de medida en esas condiciones.

Una vez obtenidos los intervalos de confianza del parámetro estimado \hat{p} , para los distintos valores de X , n y del nivel de significación α , es posible determinar la significación estadística del valor obtenido de FPC en cada celda de la malla.

En este trabajo se han utilizado las funciones de probabilidad condicional, aplicadas a componentes químicos específicos de PM_{10} obtenidos en las campañas de medida. La intención ha sido determinar posibles áreas fuente remotas y trazadores de las mismas, en concordancia con las fuentes u orígenes obtenidos con el análisis factorial. Puesto que el número total de medidas de $PM_{2.5}$ ha sido muy inferior al de PM_{10} , no se ha considerado adecuado realizar este tipo de análisis para esta fracción de tamaño.

Para cada día de muestreo de PM_{10} se han calculado retrotrayectorias de masas de aire de 4 días con el modelo HYSPLIT_4, cada 6 horas y a distintas alturas sobre el lugar de medida. Como los muestreos con captadores de alto volumen duraban 24 h y se iniciaban en general poco antes del mediodía, se han calculado las trayectorias a las 12:00, 18:00, 00:00 y 06:00 h UTC, coincidiendo aproximadamente con el periodo de muestreo. Las alturas de partida han sido 750, 1500, 2500 y 3500 m AGL. El programa de cálculo de retrotrayectorias, proporciona en cada ejecución las posiciones geográficas horarias de las trayectorias obtenidas.

Una vez calculadas todas las trayectorias, se han calculado los valores de la FPC en cada una de las 528 celdas de 2° longitud x 2° latitud de la malla considerada (Figura 3.11). Esta malla ha cubierto la zona comprendida entre $18^\circ N$ - $62^\circ N$ y $27^\circ W$ - $21^\circ E$, incluyendo posibles áreas fuente en el continente europeo, el norte de África y parte del océano Atlántico.

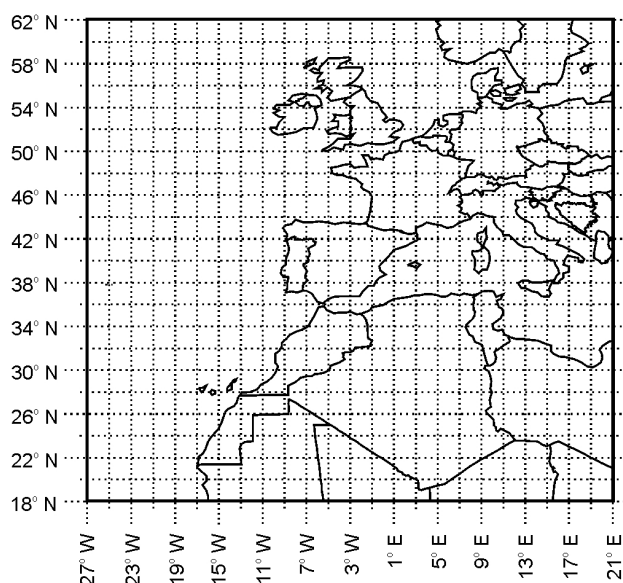


Figura 3.11. Malla utilizada en el análisis de residencia temporal.

El uso de regiones amplias o celdas de gran tamaño, tiene la ventaja de que en la mayor parte de ellas habrá posiciones de las trayectorias calculadas. Es decir se podrá calcular en ellas el valor de FPC y contar con la información que este dato proporciona. Sin embargo de este modo se reduce también la información geográfica acerca de las áreas fuente, lo que conduce en ocasiones a resultados poco descriptivos. Por otro lado hay que considerar la resolución de los datos de partida para el cálculo de las retrotrayectorias. Si se utiliza un tamaño de celda más pequeño o de un orden poco mayor que la resolución espacial de dichos datos, se corre el riesgo de que posiciones consecutivas de las trayectorias puedan saltar celdas, sin dejar constancia de este modo que la masa de aire ha residido allí. Puesto que los datos que utiliza el modelo HYSPLIT para el cálculo de las trayectorias tienen una resolución aproximada de 1° longitud x 1° latitud decidió utilizarse como solución de compromiso unas celdas de 2° longitud x 2° latitud.

Las FPC se calcularon para componentes químicos de PM_{10} por separado, considerando como **valores extremos** los obtenidos en aquellos días en que se superó el valor correspondiente al percentil 90 de la serie completa de datos de cada uno de ellos (Sirois y Bottenheim, 1995; Gebhart et al., 2001).

Se ha elegido este criterio para los valores extremos, porque los muestreos se efectuaron en entornos urbanos o semiurbanos bajo la influencia de las emisiones locales. Por ello en caso de producirse un aporte externo de consideración de PM_{10} , es de esperar que se manifieste en valores de concentración en superficie relativamente altos al superponerse a los aportes locales. Además

lo que interesa es determinar aportes externos significativos que puedan ocasionar superaciones del valor límite diario.

Los componentes para los que se han calculado las FPC han sido aquellos que han presentado el mayor contenido porcentual de masa en cada fuente obtenida en el análisis factorial. Se supone que estos elementos serán los que mejor puedan identificar o representar a cada una de las fuentes.

Para interpretar los valores significativos de FPC obtenidos, se ha utilizado el criterio propuesto por Zeng y Hopke (1989) utilizado con frecuencia en estudios que aplican esta metodología (Hernández et al., 1996; Rúa et al., 1998). Este criterio interpreta de una forma cualitativa la posibilidad de que cada celda o las regiones delimitadas por grupos de celdas, puedan considerarse fuentes de los componentes utilizados como trazadores. De este modo consideran que celdas con valores de FPC en el rango 0.0 - 0.2 indican una región fuente muy débil, en el rango 0.2 - 0.4 débil, en el rango 0.4 - 0.6 intermedia, en el rango 0.6 - 0.8 intensa y por encima de 0.8 muy intensa.

CAPÍTULO 4. - INTERPRETACIÓN DE NIVELES MEDIOS DE PARTÍCULAS EN MADRID Y SU RELACIÓN CON EL ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de las series temporales de valores de concentración de partículas, registrados en estaciones de medida en la cuenca aérea de Madrid durante el periodo 1996 - 2000. Se han podido determinar niveles medios en los distintos entornos de medida, variaciones estacionales, situaciones episódicas de altos niveles de concentración características de esta zona y se ha podido realizar una estimación del grado de cumplimiento de los requerimientos de la Directiva 1999/30/CE en lo referente a valores límite de concentración de partículas.

Para este estudio y tal y como se comentó en el apartado 3.1.1 del Capítulo 3, se han seleccionado 11 estaciones de las redes automáticas que operan en la Comunidad de Madrid durante el periodo 1996 - 2000, junto a 2 estaciones pertenecientes a la red EMEP, situadas en las provincias de Toledo y Guadalajara en los límites de la cuenca aérea, cubriendo el eje NE - SW.

En resumen se ha tratado de:

- Dos estaciones clasificadas como de **fondo regional o rural**, SAN PABLO y CAMPISABALOS (Red EMEP), por estar localizadas en entornos rurales libres de la influencia de fuentes antropogénicas de consideración.
- Una estación considerada como de **fondo urbano**, CASA DE CAMPO (Red Ayto. Madrid), dada su posición suficientemente alejada de cualquier vía de tráfico, pese a lo cual en determinadas condiciones y épocas del año, ha podido quedar afectada por la masa aérea urbana, cuyo transporte que podría denominarse local - regional, viene controlado por la dinámica atmosférica en la cuenca aérea de Madrid (Plaza et al., 1997, 1999; Pujadas et al., 2000).
- Diez estaciones de carácter **urbano** (7 - Red Ayto. Madrid, 3 - Red CAM), dispuestas en entornos más ó menos afectadas por las fuentes locales de emisión, mayoritariamente tráfico, tanto en la ciudad de Madrid como en sus alrededores

Tanto las estaciones de fondo rural como la de fondo urbano han podido servir de referencia a efectos de contribuciones externas, debido a la marcada influencia de las fuentes locales en el resto de las estaciones, resultando fundamentales a la hora de caracterizar los eventos de transporte a larga distancia de polvo africano. Lamentablemente durante el periodo 1996 - 2000 no se disponía de más puntos de monitorización en continuo de partículas, ubicados en emplazamientos de fondo urbano o rural, aparte de los ya considerados. El resto de las estaciones por estar situadas en entornos urbanos, han mostrando evoluciones muy similares en los niveles de concentración de partículas.

De acuerdo con el inventario de emisiones más reciente disponible (MIMAM, 2002), los procesos de combustión relacionados con la industria de manufacturación ligera representan más del 50% de los óxidos de azufre (SO_2) emitidos en la Comunidad de Madrid. Estando el 36% de este tipo de emisiones gaseosas asociadas a las plantas de combustión no industrial, es decir instalaciones de calefacción y agua caliente para uso residencial, comercial e institucional.

Según este inventario de emisiones, el tráfico rodado es responsable del 6% de las emisiones de SO_2 , del 80% de las de CO y de más del 70% de los NO_x . Además contribuye al 25% de las emisiones de hidrocarburos no metánicos.

Sin embargo hasta la fecha no existe información acerca de la magnitud y distribución por fuentes, de las emisiones de partículas en Madrid. Basta añadir que la flota de vehículos en Madrid era de alrededor de 2.5 millones de unidades en el año 2000, de los cuales más del 80% eran coches de pasajeros. El número de vehículos que circulan por las carreteras y principales vías de acceso del área metropolitana y de sus alrededores en un día laborable, se ha estimado en 1.8 millones de unidades aproximadamente. Un 83% de estos vehículos utilizan gasolina como combustible mientras que el 17% utilizan combustible diesel (Palacios, 2001). A diferencia de otros países europeos, en España los vehículos diesel pueden ser usados por los medios de transporte tanto públicos como privados. Por todo ello es presumible que el tráfico ha de ser sin duda una de las principales fuentes, responsable de los niveles de partículas que se registran en Madrid.

Merece la pena resaltar que durante el periodo considerado para este análisis, los datos de concentración de partículas correspondientes a las estaciones de la Red del Ayto. se han obtenido respecto a la fracción PM_{10} , mientras que los de las estaciones de la Red de la CAM y de la Red EMEP han correspondido a PST. Como condición fundamental para considerar un año de medidas en cada estación, se ha exigido una cobertura mínima de datos válidos anual superior al 60% (219 datos diarios válidos por año).

Ello unido a una serie de incidencias ha motivado que en lo que respecta a los resultados del análisis global en la zona y de los comportamientos medios en este periodo, no se hayan incluido ciertos intervalos de tiempo de algunas estaciones concretas por los siguientes motivos:

- En el caso de las estaciones PZA. DE ESPAÑA y FDEZ. LADREDA no se han considerado los años 1997 y 1998 en el promedio de los cinco años de estudio, por presentar una cobertura global de datos diarios considerada insuficiente (inferior al 60%) en estos dos años. En las estaciones de CAMPISABALOS y SAN PABLO se excluyeron respectivamente los años 1998 y 2000 del promedio global por la misma razón. Las estaciones de la Comunidad cambiaron sus equipos de medida de PST a PM_{10} a lo largo del año 2000, por lo que durante ese año no llegaron a alcanzar tampoco el 60% de datos diarios válidos.
- Las estaciones de RECOLETOS y VILLAVERDE han mostrado un comportamiento anómalo durante el periodo 1996 - 1997, por lo que no se han considerado las series temporales de PM_{10} correspondientes a dichos años. Durante estos años han registrado valores de PM_{10} anormalmente bajos e incluso más bajos que la estación de fondo urbano, mientras que en lo concerniente a NO_x y SO_2 resultaban ser del mismo orden ó superior que los de otras estaciones de tráfico típicas. Aunque los responsables de la Red apuntan a alguna variación de carácter local, no se han podido determinar los detalles que confirmen el origen concreto de este comportamiento. Puesto que a partir de la remodelación del año 1998 los valores de PM_{10} aumentaron significativamente, estando en consonancia con el resto de los contaminantes en esas estaciones y con otras estaciones de la Red, hay que considerar que las medidas correctoras aplicadas por los gestores de la red han resultado acertadas, ó bien, que los factores que perturbaban la medida de PM_{10} han desaparecido a partir de ese año.
- Para el resto de las estaciones se ha tenido en cuenta el periodo completo 1996 - 2000, aunque durante los meses de Febrero y Octubre del año 1998, faltaban datos de un modo generalizado en todas las estaciones de la Red del Ayto. y durante el trimestre comprendido entre Abril y Junio de 1996, ocurrió lo mismo en las de la Red de la CAM.

4.1 NIVELES MEDIOS DE CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS EN LA CUENCA AÉREA DE MADRID.

En la Tabla 4.1 se han dispuesto los niveles medios, mínimos, máximos y la desviación estándar asociada, obtenidos a partir de las series anuales disponibles de datos diarios de

concentración de PM₁₀ o PST durante el periodo 1996 - 2000, para las estaciones seleccionados según las características del entorno que representan, junto con el porcentaje de datos disponibles. La localización geográfica de cada estación se ha mostrado en la Figura 3.1.

Tabla 4.1. Clasificación de las estaciones automáticas de medida utilizadas, porcentaje de datos válidos, valor medio, desviación estándar y valores mínimos y máximos de concentración de PM₁₀ o PST.

Estaciones		Datos Válidos *	Promedio (µg/m ³)	Desviación Estándar (µg/m ³)	Mínimo (µg/m ³)	Máximo (µg/m ³)
Fondo rural PST	San Pablo	95%	20	18	1	342
	Campisábalos	90%	18	17	1	116
Fondo urbano PM₁₀	Casa de Campo	89%	32	16	2	122
Urbanas de tráfico moderado a intenso PM₁₀	Final C. Alcalá	92%	36	17	4	135
	Gta. Carlos V	93%	39	17	6	125
	P. Recoletos	83%	40	21	5	135
	Pza. Castilla	92%	41	16	5	120
	Villaverde	88%	43	23	5	129
	Pza. España	93%	45	20	4	105
	Fdez. Ladreda	96%	46	19	4	117
Urbanas de tráfico moderado a intenso PST	Alcorcón	89%	57	41	6	325
	Coslada	89%	55	29	8	242
	Torrejón	90%	91	41	16	292

* Respecto de los años analizados en cada estación.

En la Figura 4.1 se han representado los diagramas de caja para cada una de las estaciones. Estos diagramas representan el conjunto de datos diarios de concentración de partículas en cada estación, distribuidos en 4 áreas de igual frecuencia. La caja central representa el rango intercuartílico, es decir los valores comprendidos entre el percentil 25 y el 75. La mediana o percentil 50 está representada por la línea central, mientras que la media lo está por una cruz. Cuanto más ancha es la caja mayor variabilidad tienen los datos. El 50% restante de los datos (25% por encima y 25% por debajo de la caja) se representa como una línea continua que contiene a aquellos datos que no se separan del cuartil más cercano en 1.5 veces el rango intercuartílico y con puntos individuales el resto de los puntos. Aquellos marcados además con una cruz, se separan más de 3 veces el rango intercuartílico y son considerados como atípicos o **outliers**.

En la mayor parte de las estaciones las cajas son simétricas aunque los datos presentan un sesgo hacia los valores más altos. Es posible apreciar el aumento gradual del valor medio y la mediana desde las estaciones de fondo hasta las urbanas, y en estas últimas desde las que miden PM₁₀ a las que miden PST. Llamamos la atención por el alto grado de dispersión en los datos y del número de outliers, las estaciones de ALCORCÓN y TORREJÓN. En cuanto a los

valores extremos más altos, éstos se han producido curiosamente en la estación rural de SAN PABLO, durante episodios de intrusión de polvo Africano identificados posteriormente.

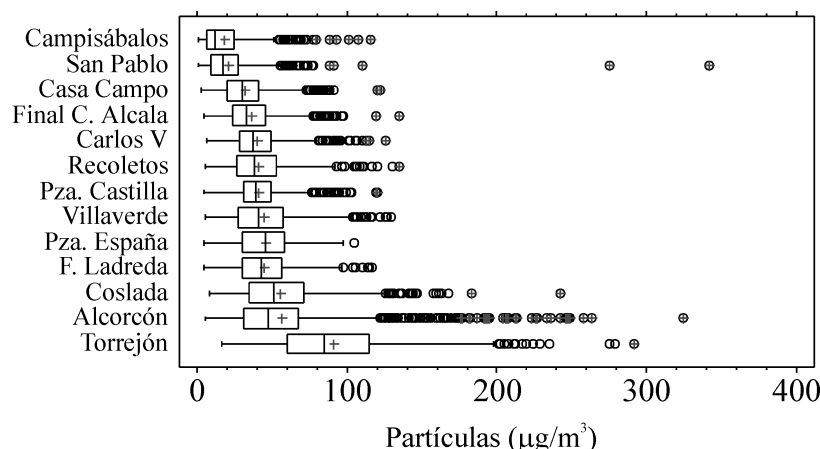


Figura 4.1. Diagramas de caja de las series de datos de concentración de partículas del periodo 1996 - 2000, en las estaciones seleccionadas del área de Madrid.

Por otro lado la mayoría de las series de datos diarios se ajustan razonablemente bien a distribuciones de tipo log-normal. En la Figura 4.2 se han representado en una escala logarítmica las frecuencias acumuladas de los valores de concentración de PST y PM_{10} en dos estaciones, en forma de porcentajes.

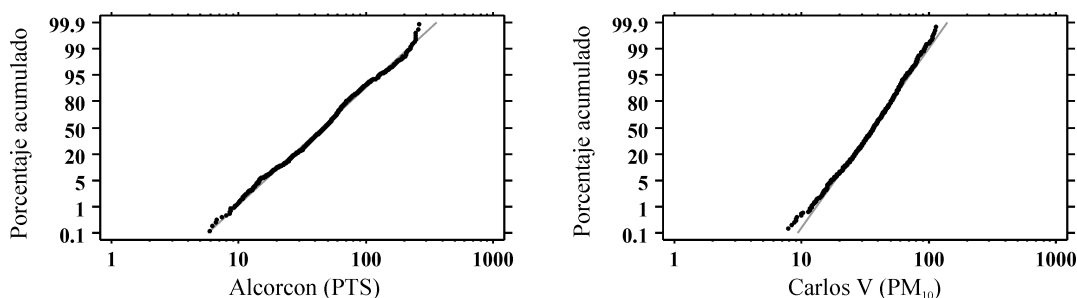


Figura 4.2. Representación en escala logarítmica de las frecuencias acumuladas (%) correspondientes a los valores de concentración de PST y PM_{10} obtenidos en las estaciones de Alcorcón y Carlos V respectivamente. La línea recta representa la distribución log-normal ajustada a los datos por mínimos cuadrados

Se observa que los datos representan con bastante aproximación una recta en ambos casos, lo que implica que están razonablemente bien representados por este tipo de distribución. En general la distribución log-normal es la que mejor describe las series de valores de concentración de partículas (Whitby, 1978; Deacon et al., 1997; Artíñano et al., 2001a).

Los niveles medios de PM_{10} ó PST, NO_x ó NO_2 y SO_2 registrados en las estaciones seleccionadas para cada uno de los años del estudio, se muestran en la Tabla 4.2. A continuación se describen brevemente dichos niveles a lo largo del periodo considerado.

Los menores valores promedio totales de partículas se han registrado en las estaciones de CAMPISABALOS y SAN PABLO. El rango de valores medios anuales ha variado entre 15 y 20 $\mu gPST/m^3$ en CAMPISABALOS y entre 17 y 24 $\mu gPST/m^3$ en SAN PABLO. En estas estaciones de fondo rural los mayores valores de concentración se han debido alcanzar por efecto de la resuspensión de polvo terrestre y sobre todo en el caso de aportes externos ocasionales de partículas naturales con origen en el Norte de África (Artiñano et al., 2003), como se explicará en detalle más adelante. En SAN PABLO se ha llegado a superar el valor de 300 $\mu gPST/m^3$, tal y como se aprecia en la Figura 4.1, en un episodio de estas características. Los valores medios registrados de NO_2 y SO_2 en ambas estaciones, han sido los más bajos de todas las estaciones analizadas (entre 1 y 2 $\mu gSO_2/m^3$ y entre 4 y 13 $\mu gNO_2/m^3$) lo que indica la escasa influencia de las fuentes antropogénicas en los niveles de partículas y confirma su carácter de estaciones de fondo rural.

Por su parte en la estación de fondo urbano CASA DE CAMPO, se han obtenido valores medios anuales de entre 27 y 37 $\mu gPM_{10}/m^3$. Puesto que esta estación está alejada de las principales vías de tráfico y fuentes locales de partículas, en ella sólo se han alcanzado valores elevados debidos a las emisiones antropogénicas en periodos de estancamiento atmosférico en Madrid. Los valores de concentración de PM_{10} en esta estación, han experimentado también incrementos notables durante los episodios de intrusión de polvo Norteafricano, al igual que en las estaciones de fondo rural (Artiñano et al., 2003). Los valores medios anuales de NO_x han variado entre 40 y 67 $\mu g/m^3$ y los de SO_2 entre 6 y 12 $\mu g/m^3$ a lo largo del periodo de estudio.

En cuanto al resto de las estaciones de tipo urbano llama la atención el hecho de que los promedios anuales de NO_x han superado ampliamente los 100 $\mu gNO_x/m^3$ durante todos los años, llegando a alcanzar valores superiores a 200 $\mu gNO_x/m^3$, en alguna estación y año. Esto da una idea de la influencia que el tráfico va a tener en los niveles de partículas registrados en Madrid, aunque no se observa un paralelismo claro entre los niveles anuales de estos dos contaminantes registrados en las diferentes estaciones.

Tabla 4.2. Niveles medios anuales de PM₁₀ ó PST (marcados con *) en las estaciones seleccionadas en la cuenca de Madrid. Se adjuntan también los niveles medios de NO_x ó NO₂ (marcados con **) y SO₂ como indicadores de la importancia de las emisiones locales ó regionales. ND, datos no disponibles.

MEDIA ANUAL (µg/m ³)				MEDIA ANUAL (µg/m ³)			
Nombre	PM ₁₀	NO _x	SO ₂	Nombre	PM ₁₀	NO _x	SO ₂
P. Recoletos	40	208	26	Carlos V	39	163	18
1996	ND	185	21	1996	45	146	20
1997	ND	157	22	1997	41	154	13
1998	34	245	30	1998	38	164	19
1999	45	233	33	1999	37	183	17
2000	42	226	24	2000	36	168	18
Pza. España	45	139	22	Fdez. Ladreda	46	155	16
1996	56	126	19	1996	48	153	16
1997	ND	115	17	1997	ND	ND	ND
1998	ND	157	32	1998	ND	ND	ND
1999	36	151	18	1999	45	149	15
2000	41	147	21	2000	40	147	15
Pza. Castilla	41	151	21	Villaverde	43	198	14
1996	48	138	19	1996	ND	187	15
1997	44	158	16	1997	ND	213	12
1998	41	126	22	1998	35	209	13
1999	36	165	23	1999	48	185	11
2000	37	168	24	2000	47	188	15
Final C. Alcalá	36	124	13	Casa de Campo	32	58	8
1996	37	106	11	1996	35	54	7
1997	40	128	10	1997	37	40	6
1998	38	154	21	1998	31	67	6
1999	32	113	12	1999	27	64	9
2000	33	129	10	2000	29	63	12
Alcorcón	57*	178	15	Coslada	55*	150	13
1996	32*	189	19	1996	52*	145	12
1997	43*	140	13	1997	56*	168	15
1998	65*	258	12	1998	59*	166	13
1999	81*	155	13	1999	54*	107	12
2000	ND	151	13	2000	ND	120	11
Torrejón	91*	212	25	San Pablo	20*	9**	3
1996	84*	217	ND	1996	17*	10**	2
1997	98*	184	24	1997	20*	9**	1
1998	90*	254	28	1998	24*	13**	2
1999	88*	251	17	1999	20*	5**	ND
2000	ND	153	13	2000	ND	ND**	ND
Campisábalos	18*	3**	1				
1999	15*	4**	1				
2000	20*	3**	1				

PZA. DE ESPAÑA y FDEZ. LADREDA, son las estaciones que han alcanzado los mayores valores promedio anuales representando las áreas mas contaminadas por material particulado de Madrid y aunque ambas se encuentran bajo la influencia del tráfico no son las que registran los valores mas altos de NO_x en promedio anual, (Tabla 4.2) aún presentando valores muy altos de este contaminante. Concretamente, PZA. DE ESPAÑA, recoge uno de los promedios anuales más alto de todo el periodo de SO_2 , apuntando a los sistemas de calefacción y agua caliente de carácter residencial y administrativo como otra posible fuente además del tráfico en la producción y formación de partículas.

En las estaciones urbanas los valores medios anuales de partículas han variado entre 32 y 56 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y entre 32 y 98 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$. Los menores valores de PM_{10} y PST se han registrado en las estaciones de FINAL C. ALCALA y COSLADA respectivamente. Ambas estaciones son las que han registrado menores valores de NO_x y SO_2 entre las estaciones urbanas que han medido PM_{10} y PST respectivamente, por lo que se puede decir que son las que han estado menos influenciadas por las emisiones locales.

En cuanto a los valores medios anuales de SO_2 registrados en las estaciones urbanas, han sido sensiblemente más bajos que los de NO_x , variando entre 11 y 33 $\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$. El hecho de que registren niveles medios relativamente bajos de este contaminante, tiene su origen fundamentalmente en la puesta en marcha en 1990 del Plan de Sustitución de Calderas de Carbón en Madrid. Este plan ha generado un cambio gradual en el parque de calderas, en lo que se refiere a instalaciones más modernas y al uso principalmente de gas en vez de carbón. Según los datos publicados por la Consejería de Medio Ambiente del Ayuntamiento de Madrid, en el periodo 1990 - 2000 se han sustituido un total de 4442 calderas de carbón, siendo sustituidas por calderas de gas natural en la mayoría de los casos, lo que ha producido una reducción en los niveles medios de SO_2 y partículas, del orden de 20 y 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Así se ha estimado que durante el periodo 1999 - 2000 se ha conseguido reducir la emisión a la atmósfera de una cantidad de 5415 toneladas de SO_2 y de 1315 de partículas (Castromil, 2001).

Sin embargo en lo que concierne a partículas hay que hacer notar que a lo largo del periodo 1990 - 2000 los equipos automáticos de medida de PST de las estaciones han sido progresivamente reemplazados por otros de PM_{10} . Por ello, al hacer la media global de toda la red a lo largo de los años, la reducción en los valores obtenidos puede ser debida en gran medida a este hecho, puesto que la fracción PM_{10} comprende entre el 60 y el 90% de las PST. De hecho en las estaciones y para el periodo estudiado no se aprecian tendencias de disminución en los valores de concentración de partículas, a lo largo de los años del periodo de estudio.

En resumen se puede decir que en el área de Madrid los valores medios de concentración de partículas aumentan gradualmente desde las estaciones de fondo regional, 18-20 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$, a la de fondo urbano, 32 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, hasta las de tipo urbano bajo la influencia en distinto grado del tráfico rodado, 36 - 46 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 57 - 91 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$ (Tabla 4.1). Los rangos de variación de los valores medios de concentración, son del mismo orden que los obtenidos para estaciones de las mismas características en distintas zonas de la Península (Galicia, País Vasco, Levante, Andalucía) y las Islas Canarias, por lo que pueden considerarse como valores representativos (Querol et al., 2003).

4.2 VARIACIÓN ESTACIONAL DE LOS NIVELES DE PARTÍCULAS.

En este punto se ha analizado la evolución promedio mensual a lo largo de año, de los valores de concentración de partículas, en los distintos tipos de estaciones. Los valores promediados durante el periodo 1996 - 2000 aparecen en la Tabla 4.3. En el Apéndice I (Tablas I.I a I.V) se recogen los valores medios mensuales, para cada estación y año del periodo de estudio.

Tabla 4.3. Niveles medios mensuales de PM_{10} ó PST (marcada con *) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el periodo 1996 - 2000, en distintas estaciones del área de Madrid.

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC
San Pablo *	12	16	23	16	17	26	34	34	24	19	12	9
Campisábalos *	9	10	19	8	21	26	26	32	27	19	8	6
Casa de Campo	31	32	37	26	27	34	36	35	32	30	25	29
Final C. Alcalá	41	43	41	26	29	33	37	35	38	35	32	36
Gta. Carlos V	45	47	44	34	35	35	36	35	42	37	36	47
P. Recoletos	45	48	37	24	38	31	46	47	47	47	40	52
Pza. Castilla	44	48	46	35	39	41	44	39	40	40	37	41
Villaverde	51	61	38	26	39	33	46	45	46	47	50	54
Pza. España	44	48	45	36	47	50	51	50	49	44	34	34
Fdez. Ladreda	50	49	45	33	38	42	48	43	47	49	42	41
Alcorcón *	63	69	68	58	55	50	53	50	47	50	52	69
Coslada *	57	69	63	38	42	49	54	52	58	62	56	54
Torrejón *	93	104	95	75	79	95	92	80	94	100	90	85

La evolución mensual en todas las estaciones ha estado modulada principalmente y entre otros factores por la meteorología, lo que ha quedado patente a lo largo del periodo de estudio, afectando a meses y años concretos de extrema pluviosidad ó sequía, y con muy diferentes situaciones sinópticas.

Prueba de ello es por ejemplo, la evolución estacional de la precipitación en Madrid que ha sido muy variable durante los años de estudio, con comportamientos extremos que han

podido influenciar los resultados para el promedio del periodo (Figura 4.3). Respecto a lo que es el régimen pluviométrico normal (serie climatológica para el periodo 1961 - 1990 según las series de datos históricas del INM) se han producido tanto inviernos muy lluviosos como muy secos, presentando las primaveras también comportamientos extremos con meses de Abril y Mayo muy lluviosos en los años 1996, 1998 y 2000 ó meses de Febrero y Marzo anormalmente secos como los de 1997.

En general los veranos han sido muy secos como los de 1996 y 2000 con la excepción del mes de Julio de 1997. Desde el punto de vista pluviométrico quizás el año 2000 haya sido el año climatológicamente más parecido al año tipo.

De este modo la evolución promedio mensual de los niveles de partículas ha presentado un mínimo claro en todas las estaciones en Abril, mes desde el punto de vista climatológico normalmente lluvioso, que si bien en los años 1996 a 1999 registró una precipitación inferior a la media, alcanzó en el año 2000 un extraordinario volumen de precipitación, siendo uno de los más lluviosos de la década. Este hecho afectó a los valores promedio de partículas de Abril para el periodo de cinco años analizado, provocando un descenso del mismo en este mes tal y como se observa en todas las estaciones analizadas. En las estaciones de fondo rural pese a presentar un valor medio bajo durante Abril, es en los meses de Invierno, Enero, Febrero, Noviembre y Diciembre cuando dicho valor medio es menor en contraposición a las estaciones urbanas.

En cuanto a los valores máximos a lo largo del año, en éstos se encuentra una variabilidad mayor, dependiendo de los años y del tipo de estación. En las de fondo rural estos se producen claramente en los meses de Julio y Agosto, con valores máximos de 34 y 32 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$ en Agosto en SAN PABLO y CAMPISABALOS respectivamente (Figura 4.4a).

Varios factores han podido condicionar la aparición de los altos niveles de concentración de partículas registrados en la época estival. El elevado grado de radiación solar incidente producido durante esta estación, favorece por un lado los fenómenos convectivos de resuspensión de polvo terrestre en las zonas áridas y secas del interior de la Península (Font, 1983) y por otro, la formación de partículas secundarias en la atmósfera asociadas a reacciones de origen fotoquímico (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986). Ello unido a una mayor frecuencia de episodios de aporte de partículas naturales de origen Norteafricano en la cuenca mediterránea durante esta estación (Bergametti, 1989; Alpert, 1990; Moulin, 1998) y a unos menores niveles de precipitación, explicaría los altos valores medios de concentración obtenidos.

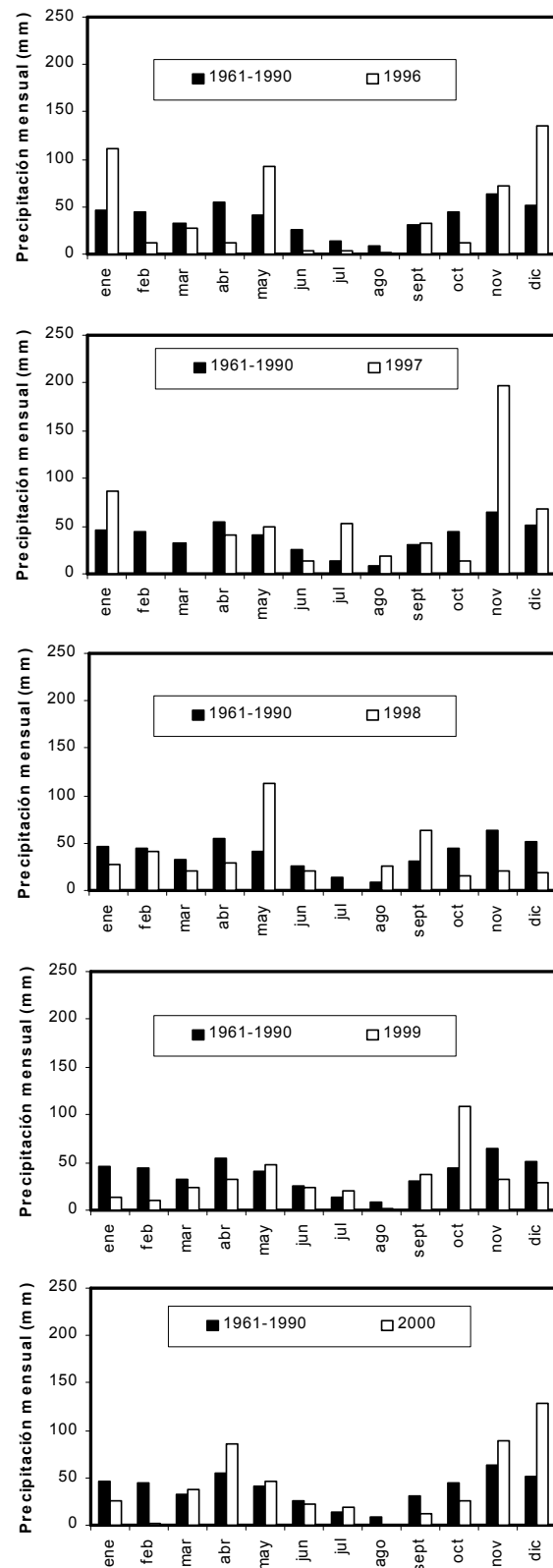


Figura 4.3. Pluviometría mensual acumulada registrada en el observatorio de Madrid - Retiro (INM) para 1996 - 2000, comparada en cada año con los valores promedios obtenidos en el periodo 1961 - 1990.

Por su parte, en la estación de fondo urbano el valor medio mensual más alto se alcanzó en Marzo ($37 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). Este mes registró un comportamiento muy específico durante el periodo de estudio, con periodos de sequía extrema, estancamiento y estabilidad atmosférica unido todo ello a aportes de partículas naturales procedentes del desierto del Sahel por transporte a larga distancia en los años 1997, 1998 y 2000, que se comentarán mas adelante y que lógicamente han repercutido en el promedio de los valores de concentración de partículas para este mes. Una cierta tendencia podría deducirse en la estación de fondo urbano hacia un máximo secundario significativo durante los meses de Verano ($35 - 36 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, Figura 4.4b), igualando a los valores obtenidos en las estaciones urbanas de FINAL C. ALCALA y de CARLOS V (Tabla 4.3). Obviamente, estos valores de la época estival son mas altos en aquellas estaciones con mayor influencia de tráfico, como ocurre en FDEZ. LADREDA, PZA. CASTILLA o TORREJÓN ($44 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $89 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$ de media respectivamente en el periodo Junio - Agosto).

Analizando esta época del año en la que por un lado, aumenta la capacidad de dilución atmosférica por transporte y difusión turbulenta y por otro, disminuye la renovación de masas de aire y lavado por precipitación, parece existir un aumento de la concentración de PM_{10} afectando no sólo a las estaciones con influencia de tráfico moderado y de fondo, sino también a las estaciones de tráfico intenso. Esto ocurre principalmente en el mes de Julio, observándose un ligero descenso en las estaciones de tráfico durante el mes de Agosto, en el que tradicionalmente el volumen de tráfico es significativamente inferior por ser periodo vacacional y casi llegan a igualarse las concentraciones en todo tipo de estaciones. Esto sugiere la presencia de una masa de aire de "fondo" sobre la ciudad en los meses de Verano, con un alto contenido de especies contaminantes. Su formación estaría asociada a la recirculación de las masas de aire durante varios días en la cuenca aérea de Madrid, alimentada por las emisiones originadas día a día en dicha cuenca como se ha descrito para el caso del ozono por Plaza (1997), Plaza et al. (1997, 1999).

No obstante, en las estaciones urbanas los niveles promedio mensuales más altos se alcanzaron en el periodo de Invierno (Figura 4.4a) y concretamente en los meses de Diciembre a Febrero, con valores aproximados en los rangos $40 - 60 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $60 - 100 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$. Esto puede ser debido a unos mayores niveles de emisión procedentes de las fuentes de origen antrópico, como el tráfico y las instalaciones de calefacción y agua caliente, y a la formación de frecuentes episodios en los que unas condiciones de alta estabilidad atmosférica asociadas a la presencia de centros de altas presiones estacionarios y a la formación de inversiones térmicas superficiales, reduce la capacidad dispersiva de la atmósfera en la cuenca de Madrid (Artiñano et al., 2003).

De hecho es en los meses de Otoño - Invierno cuando la concentración de NO_x en todas las estaciones con alta y moderada influencia de tráfico, resulta ser máxima. Al ser éste un contaminante altamente foto - reactivo presenta una disminución clara en los meses de Abril a Septiembre en todas las estaciones. Además los efectos de dispersión atmosférica que se producen durante el periodo de Verano pueden reducir también los niveles de NO_x .

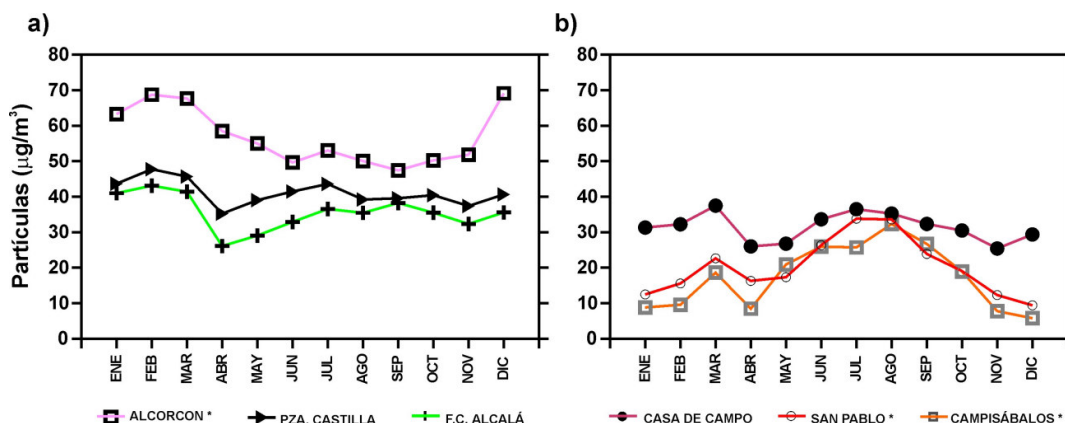


Figura 4.4. Niveles mensuales medios de partículas (PM_{10} o PTS indicado con *) registrados en el periodo 1996-2000, en estaciones urbanas (a) y de fondo urbano y regional (b) del área de Madrid.

4.3 ESCENARIOS DE TRANSPORTE ATMOSFÉRICO Y SU RELACIÓN CON LOS NIVELES DE PARTÍCULAS.

Siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.1, se ha determinado el origen día a día de las masas de aire que desde un punto de vista sinóptico, han afectado a la cuenca aérea de Madrid durante el periodo 1996 - 2000.

En el Apéndice II (Tablas II.I a II.V) se encuentran los resultados obtenidos a partir del análisis meteorológico para los cinco años de estudio, en cuanto a la frecuencia diaria de procedencia de las masas de aire y a los niveles medios de partículas para los distintos patrones de transporte definidos. Las frecuencias medias anuales de las masas de aire que afectaron a la cuenca de Madrid, según el sector de origen para el periodo de estudio, se muestran en la Figura 4.5.

El origen de masas de aire obtenido con más frecuencia, ha resultado ser el sector del Atlántico Noroeste seguido del Atlántico Oeste, representando en promedio el 26 y 22% de los días del año respectivamente. A estos sectores les ha seguido en frecuencia el sector Atlántico Norte, durante el 14% de los días. La advección de masas de aire procedentes del Océano Atlántico, ha resultado ser pues el origen más frecuente (62%). Esto es debido tanto a la

influencia del movimiento general de la circulación atmosférica en latitudes subtropicales, en sentido Oeste - Este, como a la posición de los centros de alta presión semipermanentes con núcleo al Sur, Oeste o Sudoeste de las Islas Azores que generan un flujo de aire zonal del Oeste, de naturaleza marítima subtropical o polar sobre la Península Ibérica.

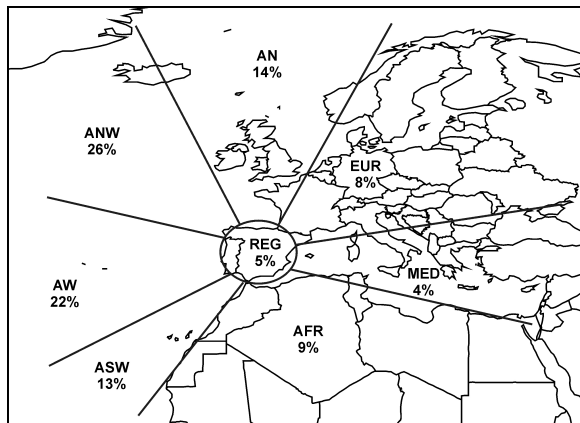


Figura 4.5. Frecuencia anual promedio del origen de las masas de aire a escala sinóptica, que afectaron a la cuenca aérea de Madrid a lo largo del periodo 1996 - 2000. AN Atlántico Norte, ANW Atlántico Noroeste, AW Atlántico Oeste, ASW Atlántico Sudoeste, AFR Norte de África, MED Mediterráneo, EUR Europa y REG Regional.

Cuando las altas presiones derivan hacia el Norte, puede producirse un flujo de aire del Noroeste o del Norte sobre la Península, cuando actúan en conjunción con un centro de bajas presiones situado sobre las Islas Británicas, la región de Normandía o el Golfo de Génova. En estos casos las masas de aire son frías de tipo marítimo ártico o incluso polar (Font, 1983; Sánchez, 1993).

El sector del Atlántico Sudoeste resultó ser el origen de las masas de aire durante el 13% de los días, mientras que los sectores continentales africano y europeo lo fueron el 9 y el 8% de los mismos, respectivamente. Los sectores de origen regional y mediterráneo fueron los menos frecuentes, representando un 5 y un 4% de los días respectivamente.

Estacionalmente los sectores de origen Atlántico, han resultado ser más frecuentes durante los meses de otoño e invierno y el mes de Abril. Los sectores Norteafricano y Atlántico Sudoeste, han tenido mayor probabilidad de ocurrencia en los meses de Primavera y Verano. Por su parte el sector denominado regional ha presentado un máximo claro de ocurrencia en el periodo Julio - Septiembre.

Con el fin de determinar la posible incidencia que el origen de las masas de aire ha podido tener sobre los niveles de partículas obtenidos en superficie en el área de Madrid, se han

determinado los niveles promedio registrados, durante cada uno de los siguientes escenarios de transporte identificados previamente: a) transporte o advección de masas de aire de origen Atlántico, b) advección africana, c) advección europea, d) transporte de masas de aire desde el Mediterráneo y e) situaciones de recirculación de masas de aire a escala regional.

La Tabla 4.4 muestra los rangos medios de concentración de partículas en suspensión obtenidos en la zona de estudio, para cada uno de los tipos de estación y escenario de transporte definidos. En la Figura 4.6 se han representado los histogramas de frecuencia de los rangos de valores diarios de concentración de partículas en varias estaciones, bajo distintos escenarios de transporte.

Tabla 4.4. Rangos medios de concentración de partículas en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, obtenidos en la cuenca aérea de Madrid durante el periodo 1996 - 2000, en función del tipo de estación y del escenario de transporte de las masas de aire.

	AN-ANW-AW	ASW	AFR	MED	EUR	REG
Fondo rural (PST)	10 - 17	20 - 23	30 - 36	21 - 29	18 - 20	29 - 32
Fondo urbano (PM₁₀)	27 - 29	34	42	37	35	42
Urbana Tráfico (PM₁₀)	30 - 43	37 - 46	43 - 56	41 - 56	39 - 47	45 - 57
Urbana Tráfico (PST)	44 - 98	52 - 99	69 - 105	66 - 88	58 - 84	63 - 94

Los resultados muestran que los rangos de concentración de partículas asociados a los días con transporte desde el sector Atlántico (AN-ANW-AW), han sido los más bajos para todos los tipos de estaciones considerados (Figura 4.6). Hay que resaltar que a priori se trata de masas de aire con un bajo contenido de partículas, al tener un origen marino. Por otro lado la entrada de masas de aire procedentes de estos sectores, puede llevar asociada la presencia de frentes que generan precipitación y fuertes vientos a su paso a través de la Península. En estos casos los niveles de las distintas especies contaminantes se reducen drásticamente, dando lugar a los episodios con menores valores de concentración de partículas registrados.

En condiciones de transporte Atlántico, las estaciones de fondo rural y urbano han registrado niveles medios por debajo de $20 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$ y de $30 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$. En cuanto a las estaciones de tipo urbano de tráfico, han registrado rangos de valores más altos y variables, en función de la intensidad de las emisiones de las fuentes locales, entre 30 y algo más de $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y entre 44 y $98 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$. Hay que destacar que las estaciones urbanas pertenecientes a la red de la CAM han presentado valores medios muy variables independientemente del patrón de transporte producido.

De manera general los niveles más altos se registraron en todos los tipos de estación, en condiciones de advección de masas de aire Norteafricanas (Tabla 4.4 y Figura 4.6).

Esto es debido a que a menudo dichas masas de aire de tipo continental tropical, transportan cantidades importantes de partículas procedentes de las regiones desérticas del Sáhara y el Sahel. En estos escenarios se produce la resuspensión e inyección de grandes cantidades de partículas en la troposfera libre, debido al intenso calentamiento de la superficie durante el día y a las fuertes inversiones térmicas nocturnas, que impiden que el polvo se deposite. La ruta preferente de transporte de estas nubes de partículas es a través del Océano Atlántico hasta el continente americano por efecto de los vientos alisios, como se comentó en el apartado 1.3.1 del Capítulo 1.

Sin embargo en determinadas ocasiones y bajo escenarios meteorológicos concretos, el transporte de polvo se produce hacia la cuenca mediterránea y el continente europeo. Esto es debido a centros de bajas presiones llamados depresiones Saharianas o ciclones Sharav, localizados a lo largo del Norte de África. La descripción de los escenarios meteorológicos que dan lugar a este transporte se han descrito en Alpert et al. (1990) y en Moulin et al. (1998). Según estos autores en los meses de otoño e invierno la cantidad de polvo transportado es mucho menor que en los meses de Primavera y Verano. De un modo general establecen que para la zona Este de la cuenca Mediterránea, el transporte de polvo se produce entre los meses de Enero y Julio, mientras que para la zona Oeste se produce entre Mayo y Noviembre, produciéndose un cambio en la dirección preferente de transporte del Este al Oeste de la cuenca durante el periodo comprendido entre Marzo y Agosto. La explicación se encuentra en que durante los meses de Verano, se genera sobre el Norte de África un extenso centro de altas presiones en altura, compensatorio a uno de bajas presiones en superficie de origen térmico (Font, 1983). Dicho centro de altas presiones, favorece el movimiento de las masas de aire cargadas de partículas hacia la zona occidental de la cuenca durante las conocidas olas de calor estivales. Las situaciones sinópticas típicas de intrusión de polvo Norteafricano sobre la Península, han sido descritas por Font (1983), Sánchez (1993), Rodríguez et al. (2001) y Querol et al. (2002b).

Así para estos escenarios de transporte se han registrado concentraciones medias en estaciones de fondo regional de entre 30 y 36 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$ y de 42 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en CASA DE CAMPO. En las estaciones urbanas los valores de concentración han variado entre 43 y 56 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y entre 69 y 105 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$.

En el resto de los escenarios de transporte se han registrado en general niveles de partículas en suspensión intermedios entre los Atlánticos y Norteafricanos, con la excepción de los eventos de recirculación regional de masas de aire, que han presentado niveles medios del mismo orden que los obtenidos en los episodios africanos. De este modo en las estaciones de

fondo rural se ha registrado una media de 29 - 32 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$ durante los días en que se produce recirculación de masas de aire a escala regional, muy similar a la obtenida durante los escenarios de transporte africano, mientras que en la estación de fondo urbano se ha obtenido un valor promedio del mismo orden (42 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$).

Este tipo de situaciones se han producido generalmente en condiciones de pantano barométrico sobre la Península, en las que el débil gradiente de presiones existente ocasiona la escasa circulación de masas de aire y en consecuencia la no renovación y estancamiento de las preexistentes. También se han generado bajo la presencia de un centro de altas presiones estacionario sobre la Península, preferentemente en los meses de otoño e invierno. En estos escenarios los procesos de advección de masas de aire a nivel sinóptico no son significativos, lo que se traduce en una baja renovación de las masas de aire. Por ello la persistencia de estas situaciones ha podido dar lugar al incremento de las concentraciones de partículas en superficie, por acumulación de las emisiones y aportes diarios de las distintas fuentes. En los meses de otoño e invierno se han producido situaciones episódicas de varios días de duración, en las que se han alcanzado niveles de concentración de partículas especialmente altos debido a la acumulación de las emisiones de origen antrópico.

También se han detectado retrotrayectorias de tipo regional en el caso de la formación de un centro de bajas presiones de origen térmico sobre la Península en el periodo comprendido entre los meses de Mayo y Septiembre aproximadamente. La elevada insolación en esta época del año incrementa la actividad fotoquímica, lo que favorece la formación de partículas secundarias y ozono, y la turbulencia y la dinámica convectivas que generan a su vez la resuspensión de las partículas del suelo en las zonas semiáridas peninsulares. La circulación atmosférica en este caso está principalmente controlada por procesos de carácter regional, activados por la orografía y el calentamiento del suelo durante el día (Millán et al., 1991, 1992, 1997). Por ello es frecuente el desarrollo de ciclos locales de viento, como es el caso de las brisas en las zonas costeras o de vientos de ladera y valle en el interior, los cuales pueden favorecer asimismo el transporte de las masas de aire contaminadas, desde las regiones fuente hasta áreas alejadas consideradas limpias a priori (Millán et al., 1991, 1992, 1996, 1997; Martín et al., 1991; Plaza et al., 1997, 1999; Pujadas et al., 2000).

Estos episodios han estado generalmente delimitados en duración por advecciones de masas de aire generalmente de origen Atlántico, que han renovado las preexistentes y por lo tanto han disminuido los niveles de partículas en suspensión.

Para escenarios de advección del Atlántico Sudoeste se ha registrado un rango de concentraciones claramente superior a las del Norte u Oeste Atlántico. Esto es debido a que este transporte se ha producido generalmente antes ó después de una advección africana y a que en las ocasiones en las que el transporte de partículas ha tenido su origen en la zona del Sahel, ha seguido una ruta que ha atravesado este sector, como se describirá en detalle más adelante.

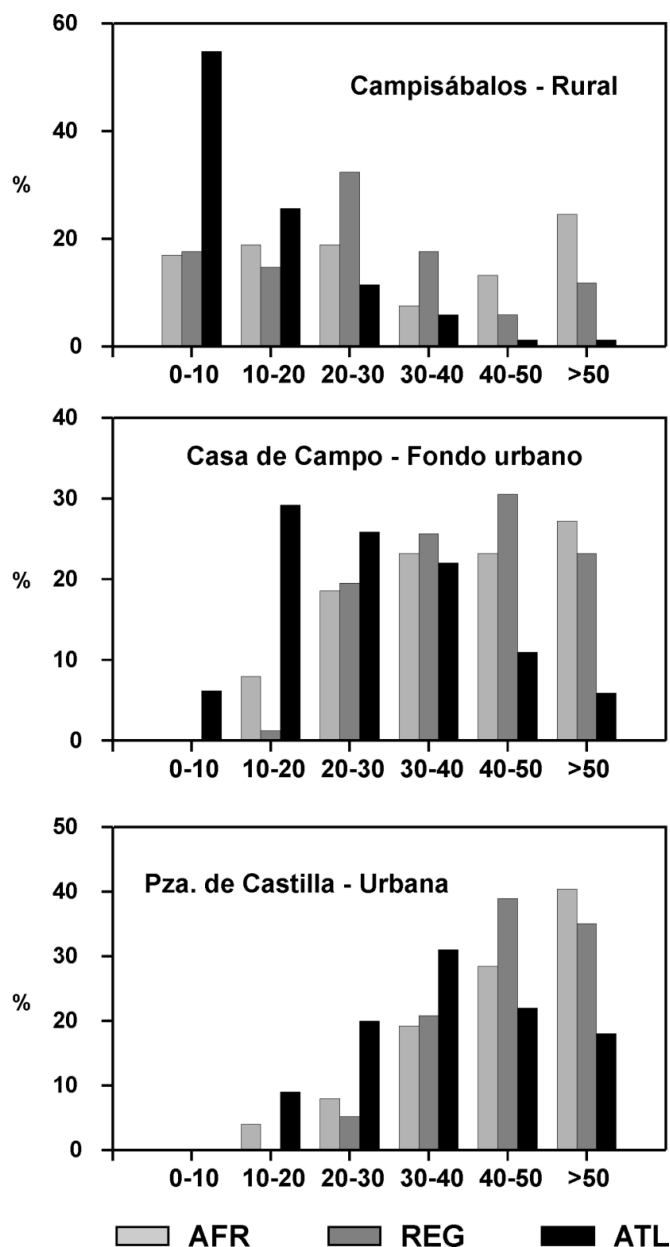


Figura 4.6. Histogramas de los valores diarios de concentración de PM_{10} o PST en estaciones de fondo rural, fondo urbano y urbanas de tráfico, bajo distintos escenarios de transporte de masas de aire.

Los escenarios de transporte de masas de aire desde Europa central y oriental, así como desde la zona mediterránea se caracterizan por presentar niveles medios de concentración de partículas inferiores a los registrados en episodios africanos y regionales, pero marcadamente superiores a los obtenidos para los episodios de transporte de masas de aire Atlántico (Tabla 4.4).

Hay que tener en cuenta que cuando las masas de aire provienen de Europa, éstas se caracterizan por ser frías y con un contenido muy bajo de humedad por lo que no llevan precipitación asociada y sí una bajada notable de las temperaturas. Es decir no llevarían asociado un proceso de lavado atmosférico de partículas, por lo que no afectarían a los niveles registrados en superficie.

Sin embargo hay que tener en cuenta que en ocasiones podría tener lugar un posible efecto de transporte de partículas desde el interior del continente. Así se pueden producir eventos de altos niveles de concentración de partículas en Madrid, en los que una cierta proporción de las partículas medidas en superficie tendrían su origen en un efecto de transporte desde el continente europeo. Sin embargo la identificación de posibles episodios con altos niveles de partículas atribuibles a procesos de transporte de partículas desde regiones del Norte ó Este de Europa ó desde el sector mediterráneo europeo no es fácil de determinar con la metodología aplicada. De producirse un transporte de partículas desde el continente europeo, probablemente se trataría de compuestos inorgánicos secundarios fundamentalmente sulfatos (Stohl, 1996; Rúa et al., 1998). En tal caso no contribuirán a un aumento significativo de la masa puesto que se trata en su mayor parte de partículas finas. Por ello es muy poco probable el poder detectarlos en forma de aumentos notables en la series de concentración de PM_{10} o PST, como ocurre con los aportes de partículas naturales de procedencia africana.

4.4 DESCRIPCIÓN DE EPISODIOS DE ALTOS NIVELES DE PARTÍCULAS.

Según se ha expuesto en el apartado 3.1 de la metodología (Capítulo 3), se han analizado los periodos en los que se alcanzaron altos y bajos niveles de concentración de partículas, en la cuenca aérea de Madrid durante los años 1996 a 2000. A través del estudio de las series temporales de valores diarios de concentración de partículas se han identificado dichos episodios, asignándoles un origen o causa en función tanto del análisis de correlación con otras especies contaminantes, como del origen de las masas de aire, las situaciones sinópticas, etc. A partir de este análisis se han podido determinar situaciones tipo con características definidas.

En la Tabla III-I del Apéndice III se muestran los resultados de este análisis para cada uno de los años de estudio, indicándose los periodos de altos y bajos niveles de concentración de partículas, el rango promedio de PM_{10} y PST durante los mismos, algunas observaciones importantes como puede ser la ocurrencia de precipitación o el origen de las masas de aire en días concretos del episodio, o los valores de concentración de partículas en las estaciones de fondo rural y urbano en el caso de episodios de transporte a larga distancia y finalmente, el origen asignado a cada uno de estos periodos.

En promedio se han identificado anualmente 36 periodos o eventos de varios días de duración, con altos niveles relativos de concentración de partículas. La duración media de estos eventos ha sido de 3.4 días y en 20 de los 36 periodos se ha obtenido un rango o valor promedio durante del mismo superior a $50 \mu gPM_{10}/m^3$. Conviene recordar que este valor de concentración es el considerado como valor límite diario según la Directiva 1999/30/CE. En la Figura 4.7 se ha representado el número medio mensual de cada tipo de evento de altos niveles de concentración de partículas identificados durante el periodo de estudio, mientras que en la Tabla 4.5 se muestra el valor medio diario registrado en cada tipo de estación de medida durante cada uno de estos eventos.

La distribución de eventos según sus causas ha revelado un origen mayoritariamente antrópico, constituyendo el 67% de los casos. Este tipo de eventos se han registrado durante todos los meses del año, pero con mayor frecuencia entre Octubre y Febrero (Figura 4.7). En este periodo es además cuando se han producido los episodios de estas características con mayores niveles de concentración de partículas asociados.

En un 25% de los casos, los altos niveles de concentración de partículas se han relacionado con intrusiones de masas de aire con origen Norteafricano, cargadas de partículas minerales. Este tipo de episodios se han producido con mayor frecuencia en los meses de Verano y con menor probabilidad de ocurrencia en Abril, Noviembre y Diciembre, aunque a lo largo del periodo 1996 - 2000 se han identificado prácticamente en cualquier mes del año al menos una vez. Hay que señalar que aproximadamente en un 11% de estos episodios, las contribuciones de polvo de origen desértico se han solapado a importantes emisiones de tipo local, en cuyo caso la naturaleza del episodio de altos niveles ha tenido un origen compartido antrópico y natural.

Por último, un 8% de los episodios registrados, se han producido en condiciones de recirculación regional de las masas de aire. Estos eventos se han producido exclusivamente entre los meses de Mayo y Septiembre.

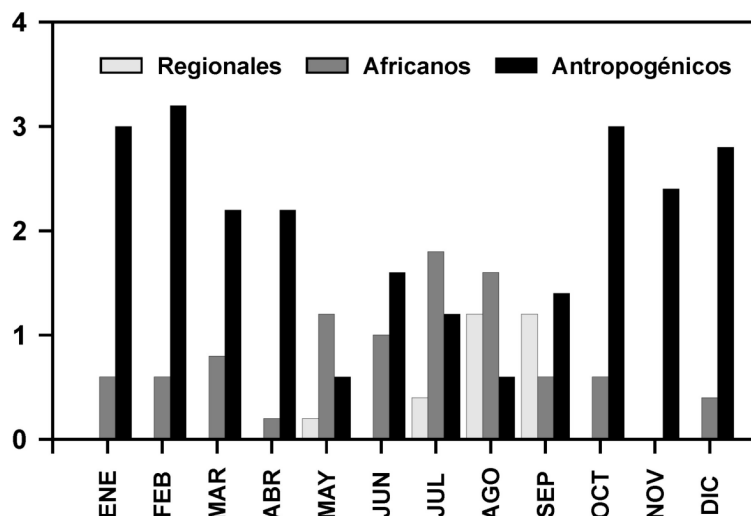


Figura 4.7. Número promedio mensual de episodios de altos niveles de partículas, determinados en la cuenca aérea de Madrid en el periodo 1996 - 2000.

Tabla 4.5. Promedio de los valores diarios de concentración de partículas en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, obtenidos en la cuenca de Madrid durante el periodo 1996 - 2000, en función del tipo de estación y del tipo de episodio de altos niveles de partículas identificado.

	Regionales	Africanos	Antropogénicos
Fondo rural (PST)	35	43	17
Fondo urbano (PM_{10})	40	52	42
Urbana Tráfico (PM_{10})	51	58	57
Urbana Tráfico (PST)	75	99	88

A continuación se han descrito los distintos tipos de episodios identificados, exponiéndose ejemplos de cada uno de ellos.

4.4.1 Episodios antropogénicos locales.

En el estudio de las series temporales el tipo de episodio identificado con más frecuencia, ha sido el de origen antrópico por efecto de las emisiones de las fuentes locales de partículas (ANT en la Tabla III-I del Apéndice III).

En este tipo de episodios se han alcanzado altos niveles relativos de concentración de partículas, de manera simultánea en todas las estaciones de tipo urbano. Las estaciones de fondo rural en contraste, no han presentado aumentos en sus niveles durante los mismos. Esto es debido a que han sido las fuentes urbanas locales, es decir el tráfico, los sistemas de calefacción y agua caliente, etc., las causantes de los aumentos de concentración de partículas. En promedio las estaciones urbanas han registrado durante esto tipo de episodios, un valor medio diario de 57

$\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y de $88 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$. Por su parte en la estación de fondo urbano y en las de fondo rural dicho valor medio diario ha sido bastante más reducido, $42 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $17 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$ respectivamente (Tabla 4.5).

En general las series de valores medios diarios de partículas han mostrado ciclos semanales característicos, durante los cuales se ha producido un aumento gradual de los niveles de partículas a lo largo de la semana, con un descenso acusado los fines de semana al reducirse el flujo diario de tráfico. Esto da una idea de la importancia del tráfico rodado como fuente de partículas, en los niveles de concentración registrados en el entorno urbano de Madrid. En el caso de que a lo largo de la semana se produjera precipitación en la cuenca aérea de Madrid o bien flujos intensos de viento que ventilaran dicha cuenca, los niveles de nuevo se reducían considerablemente y no se llegaba a producir dicho ciclo semanal. Por ello tanto la duración como los niveles medios asociados de concentración de partículas de este tipo de episodios, han resultado ser muy variables.

Los mayores niveles se han detectado en situaciones episódicas características de la cuenca aérea de Madrid (Artiñano et al., 2001, 2003, 2004). Este tipo de situaciones han estado asociadas a la presencia de sistemas de alta presión estacionarios situado sobre la Península, fundamentalmente en los meses de Otoño e Invierno. En estos casos el centro de altas presiones ocasiona que la masa de aire asociada se enfríe en su parte baja por contacto con la superficie, transformándose paulatinamente en una masa de aire muy fría y seca y por lo tanto muy estable. El grado de enfriamiento dependerá del tiempo que el centro de altas presiones permanezca estacionario, pudiendo ser hasta de 30 días según Font (1983). En los casos más intensos, las altas presiones son apreciables incluso en altura.

Esta situación lleva asociada vientos superficiales de poca intensidad, así como la aparición de fuertes inversiones radiativas y de subsidencia que aprisionan a las masas de aire en una capa de mezcla de poca altura o espesor. Ello produce un aumento de la concentración de las especies contaminantes, por acumulación de las emitidas día tras día. Bajo esta clase de condiciones se han documentado con anterioridad episodios de contaminación en la cuenca aérea de Madrid en los que se alcanzaron elevadas concentraciones de NO y NO₂ (Artiñano et al., 1994; Pujadas et al., 2000; Pujadas, 2002).

En la Figura 4.7 se muestran varios ejemplos de este tipo de eventos de varios días de duración, con altos niveles de partículas en Madrid registrados en el periodo de estudio. Obsérvese la buena correlación existente entre los valores medios diarios de PM₁₀ o PST y de

NO_x y el descenso acusado de las concentraciones los fines de semana (flechas negras) y/o por efecto de la precipitación (flechas grises).

La estación de CASA DE CAMPO ha presentado como rasgo significativo, los valores más bajos de concentración al compararla con el resto de las estaciones urbanas. Por su parte en SAN PABLO y CAMPISÁBALOS se han registrado los menores valores totales puesto que no está afectada por las continuas emisiones de las típicas fuentes urbanas de partículas.

En cuanto a las series de valores horarios de partículas, han mostrado como rasgo característico dos máximos en las horas de mayor intensidad de tráfico, por la mañana y a media tarde, en un comportamiento paralelo al de las series de NO_x y CO. Como ya se comentó en la introducción del presente capítulo, el tráfico rodado es responsable de más del 70% de las emisiones de CO y NO_x en Madrid.

En el ejemplo mostrado en la Figura 4.8 se aprecian claramente los dos máximos en las series horarias de PM₁₀, NO_x y CO cada día, en una estación urbana de Madrid producidos en las horas de mayor intensidad de tráfico. Estos máximos aumentan en concentración desde el lunes 22 hasta el viernes 26 de Noviembre de 1999, por acumulación de las emisiones diarias antropogénicas en una situación típica de estancamiento atmosférico, (Figura 4.9a). Durante el fin de semana, los días 27 y 28, se aprecia como se mantiene el pico máximo vespertino pero no así el de la mañana por no ser días laborables. La entrada de un frente con precipitación asociada en la tarde del día 29, ocasionó la reducción generalizada de los niveles de concentración de los contaminantes, (Figura 4.9b).

Bajo estas condiciones sinópticas, las retrotrayectorias calculadas en las distintas alturas han resultado ser en su mayoría procedentes de los sectores del Atlántico Norte y Noroeste. Este es el caso de las representadas en la Figura 4.10, que corresponden el ejemplo descrito en las Figuras 4.8 y 4.9. Este tipo de retrotrayectorias asociadas a las altas presiones en altura, indican un claro desacoplamiento entre la capa de mezcla y los estratos atmosféricos que están por encima. Según Crespi et al. (1995) bajo este escenario atmosférico la máxima altura detectada experimentalmente que puede alcanzar la capa de mezcla en Madrid, está en el rango 350 - 500 m. En esencia las retrotrayectorias obtenidas no aportan por si solas información acerca de las características de este tipo de episodios.

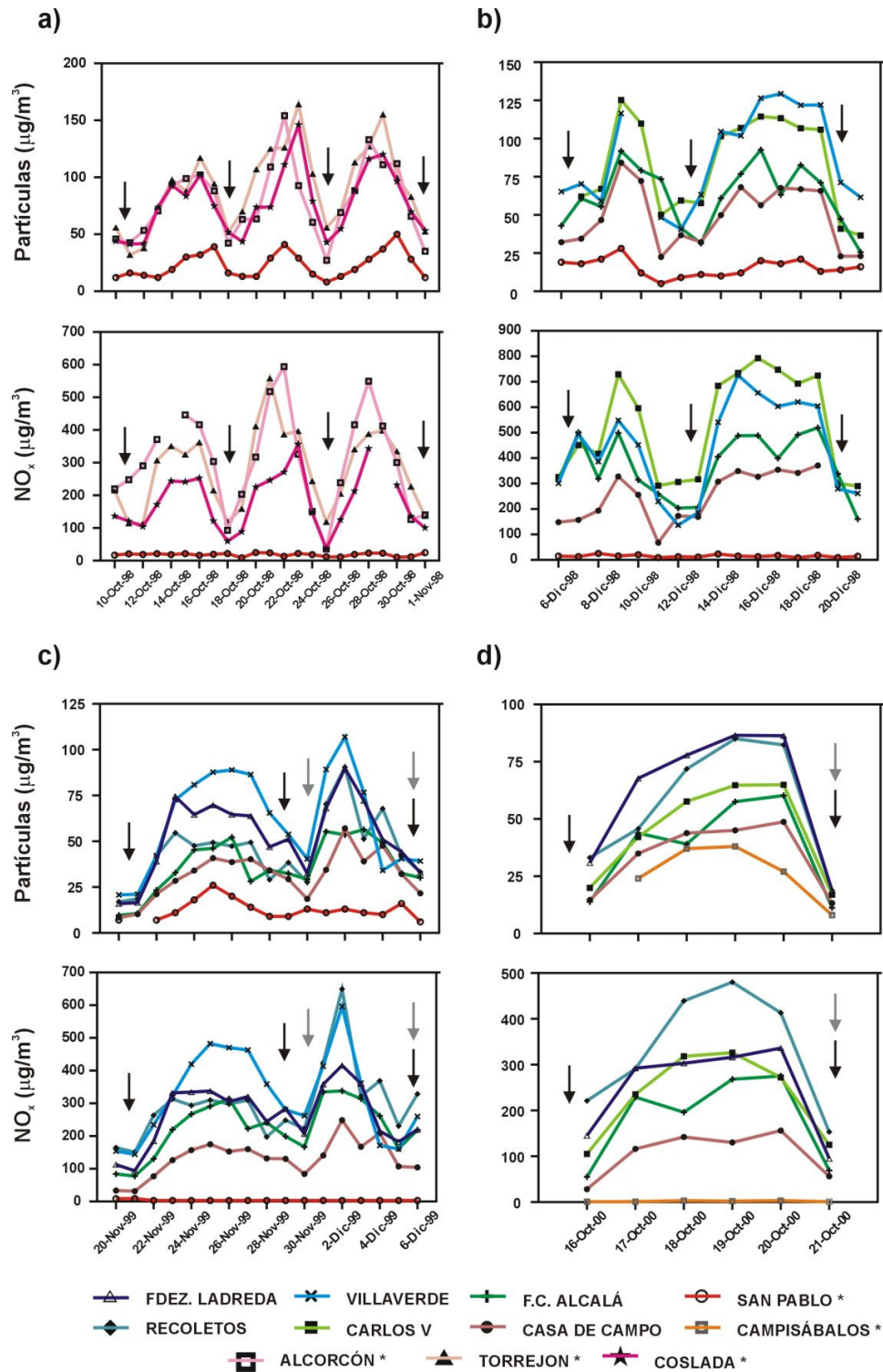


Figura 4.7. Ejemplos de episodios antropogénicos locales de partículas en Madrid, producidos en ciclos semanales característicos. Se han representado los valores diarios de concentración de partículas (PM_{10} o PST marcado con *) y NO_x . Las flechas negras indican el fin de semana mientras que las grises indican precipitación.

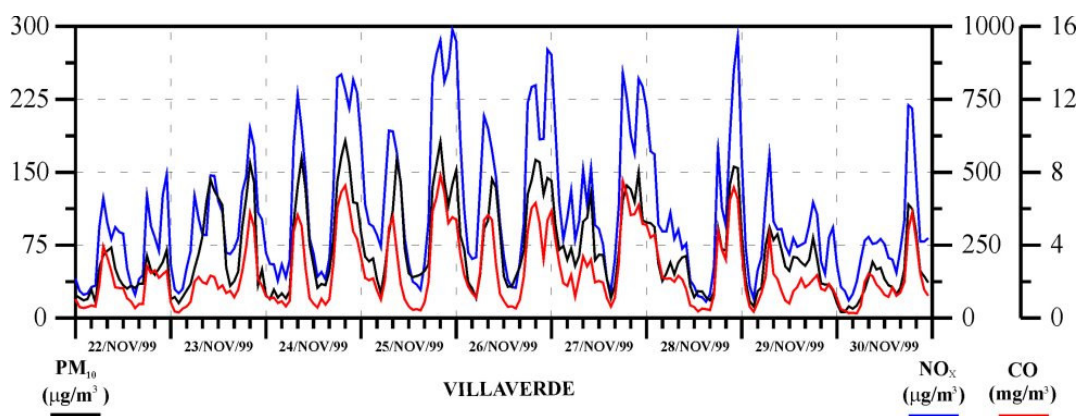


Figura 4.8. Ejemplo de series horarias de valores de PM_{10} , NO_x y CO en la estación urbana de VILLABERDE, durante un episodio típico de acumulación de partículas antropogénicas a lo largo de varios días.

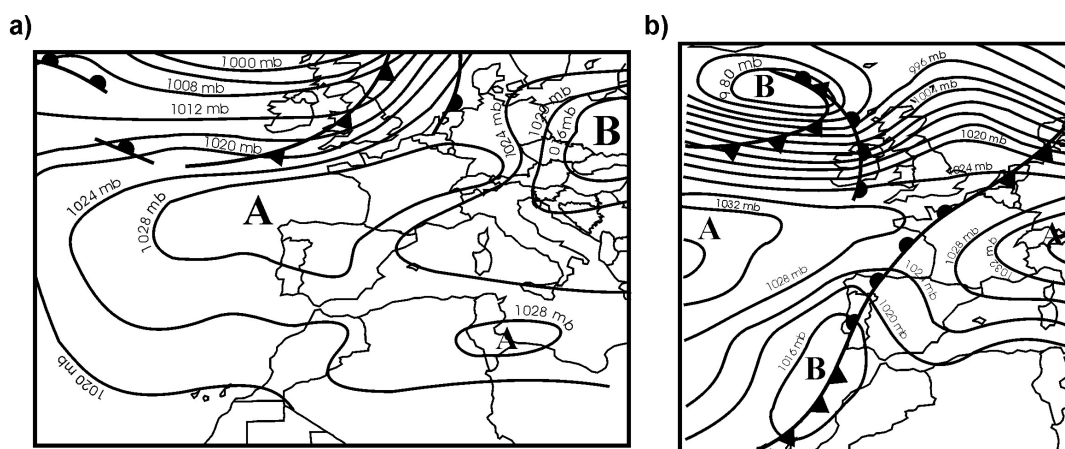


Figura 4.9. Sistemas sinópticos de presión en superficie para los días 24 de Noviembre de 1999 a las 12:00 h (UTC) (a) y 29 de Noviembre de 1999 a las 18:00 h (UTC) (b). (Fuente: Boletines Meteorológicos del INM).

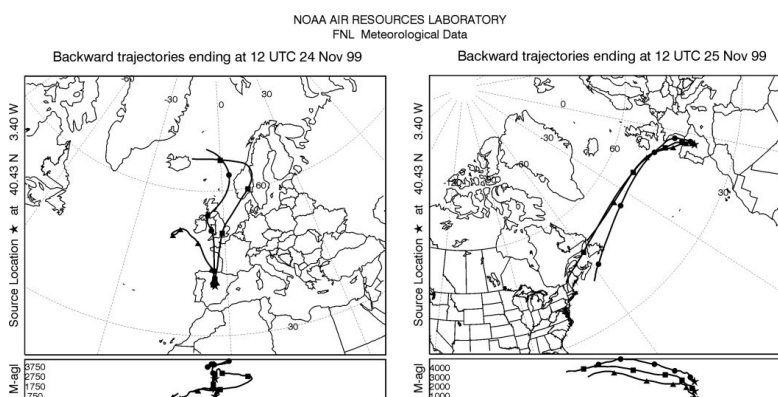


Figura 4.10. Retrotrayectorias de masas de aire con origen en Madrid, obtenidas para los días 24 y 25 de Noviembre de 1999.

Sin embargo en ocasiones se han alcanzado elevados valores de concentración de partículas por efecto de las emisiones locales, con retrotrayectorias obtenidas de tipo regional. En este caso la ausencia de una advección significativa, ha ocasionado la no renovación de las masas de aire y el aumento de los niveles de concentración de las especies contaminantes en superficie. En la Figura 4.11 se muestra como ejemplo la situación episódica que tuvo lugar entre los días 30 de Diciembre y 8 de Enero de 2000.

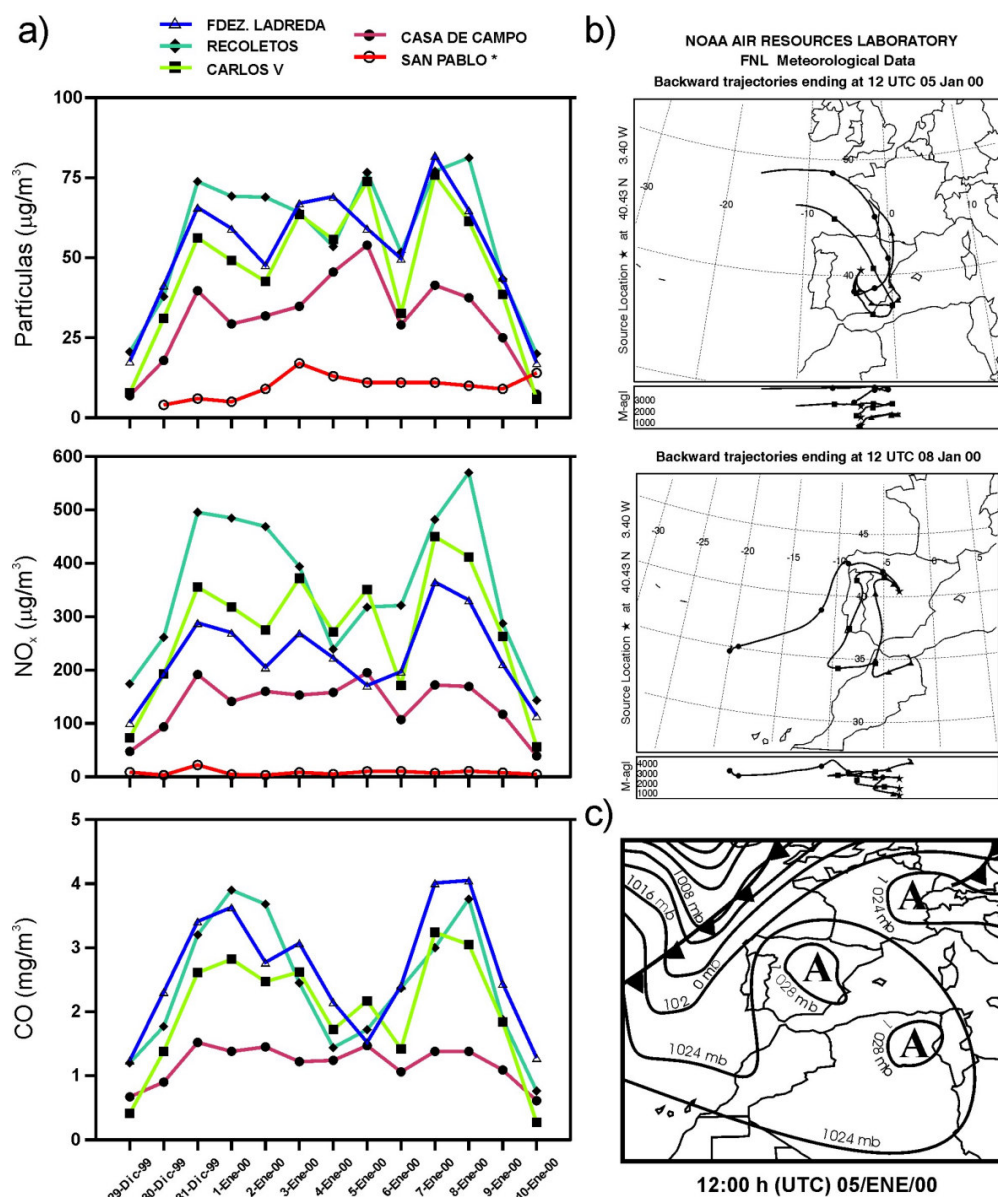


Figura 4.11. Ejemplo de episodio antropogénico local de partículas en Madrid, producido entre los días 30 de Diciembre y 8 de Enero de 2000, con retrotrayectorias asociadas de tipo regional. Se muestran los valores diarios de partículas, NO_x y CO en distintas estaciones de medida (a), las retrotrayectorias calculadas (b) y los sistemas sinópticos de presión en superficie para el día 05 de Enero de 2000 a las 12:00 h (UTC) (c), (Fuente: Boletines Meteorológicos del INM).

Como puede apreciarse en la misma, las estaciones urbanas registraron valores medios diarios superiores a $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, durante 9 días consecutivos (Figura 4.11a). Los altos niveles alcanzados de concentración de partículas, tuvieron su origen en las emisiones asociadas al tráfico y a las instalaciones de calefacción y agua caliente, producidas en este periodo correspondiente a las vacaciones de Navidad. A partir del día 29 de Diciembre de 1999 un centro de altas presiones muy extendido se situó sobre la Península de tal modo que el día 2 de Enero de 2000 ésta se encontraba en situación de pantano barométrico. Entre los días 4 y 8 de Enero de 2000, el centro de altas presiones se mantuvo estacionario originándose retrotrayectorias de tipo regional durante estos días (Figura 4.11b y c). En estos casos se han considerado los episodios de tipo antropogénico local, diferenciándolos de otra clase de episodios asociados a retrotrayectorias regionales con características distintas y que se explicarán con detalle más adelante.

Por último se ha identificado un tercer tipo de eventos de altos niveles de concentración de partículas en la cuenca de Madrid, menos frecuente que las anteriores. Sólo ha constituido en promedio un 6% de los episodios registrados anualmente, y aunque las características son las de un episodio antropogénico local, en cuanto a la correlación existente con emisiones de NO_x y CO, la particularidad está en que se producen bajo un patrón de transporte sinóptico de masas de aire procedentes del continente europeo. Por ello hay que considerar que pudieran producirse aportes de partículas procedentes de Europa Central o del Este. Una serie de autores han identificado esta clase de aportes (Stohl, 1996; King y Dorling, 1997; Stedman, 1997; Rúa et al., 1998; Lenschow et al., 2001) constituidos fundamentalmente por compuestos inorgánicos secundarios. Por ello se ha creído necesario identificarlos como antropogénicos, con un posible aporte de partículas continentales (ANT / CE en Tabla III-I del Apéndice III) a pesar de que las imágenes de satélite analizadas no permiten identificar tales aportes.

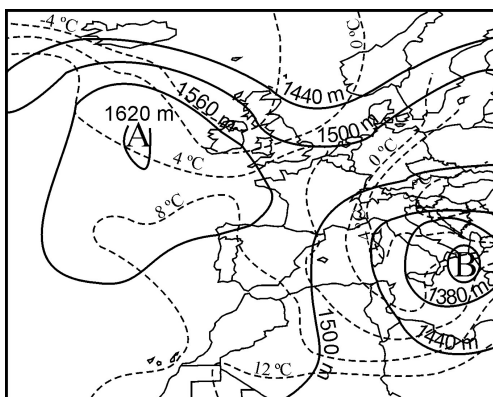


Figura 4.12. Topografía de la superficie de 850 hPa a las 12:00 h (UTC), del día 18 de Marzo de 1999. (Fuente: Boletines sinópticos diarios del INM).

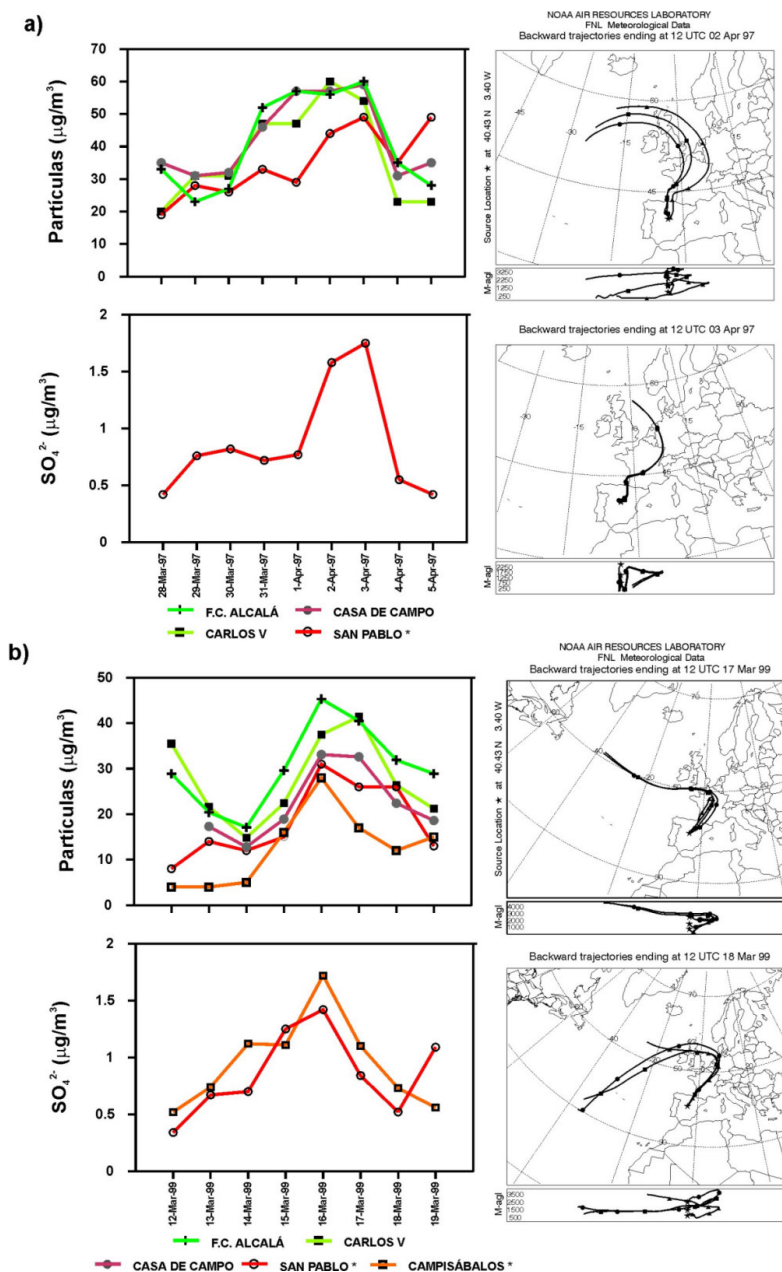


Figura 4.13. Ejemplos de episodios de altos niveles de concentración de partículas en Madrid con patrón de transporte sinóptico de masas de aire procedentes del continente europeo. Se muestran los valores medios diarios de concentración de PM_{10} o PTS (marcado con *) en distintas estaciones de medida y los de concentración de sulfato particulado en las estaciones de fondo rural. Las retrotrayectorias calculadas en días concretos de los episodios muestran el origen centroeuropeo de las masas de aire.

Estos episodios se han ocasionado generalmente por efecto de un centro de altas presiones a nivel de superficie, que se sitúa de modo estacionario en la cercanía de las Islas Británicas. Este centro puede estar más ó menos desplazado hacia el continente y es perceptible incluso en los mapas de altura. En ocasiones la entrada de masas de aire en la Península

procedentes del interior del continente, se ha producido por la acción simultánea de un profundo centro de bajas presiones localizado entre Italia y Grecia. Esta configuración de los sistemas de presión sinópticos queda ilustrada en la Figura 4.12.

En alguno de estos episodios se han registrado valores relativamente elevados (superiores a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de sulfatos en las estaciones de fondo rural, tal y como se muestra en los ejemplos presentados en la Figura 4.13. Sin embargo con esta metodología no es posible determinar con exactitud si realmente se producen aportes de partículas de origen centroeuropeo que se solapen a los de origen local.

4.4.2 Episodios de transporte de partículas Norteafricanas de origen desértico.

A lo largo del periodo de análisis se han identificado numerosas situaciones episódicas producidas por aportes significativos de partículas, asociados a transporte a larga distancia desde las zonas desérticas del Norte de África (AFR en la Tabla III-I del Apéndice III). Como dato importante es necesario resaltar que estos fenómenos denominados intrusiones de polvo Norteafricano, han afectado notablemente a los niveles de concentración de partículas registrados en superficie en la cuenca de Madrid.

En concreto se han detectado dos tipos característicos de intrusión de polvo desértico. Por un lado se ha detectado un fenómeno de **intrusión directa** de partículas de origen natural, procedentes principalmente del desierto del Sáhara y que ha tenido lugar preferentemente durante los meses de Primavera y Verano. En esta época del año se produce un muy intenso calentamiento sobre la superficie de esta región, por efecto de la radiación solar incidente. En consecuencia se forma un centro superficial de bajas presiones de origen térmico y un centro de altas presiones compensatorio en altura. Bajo este escenario, se crea una corriente ascendente de aire cargada de partículas procedentes de la superficie desértica, constituyendo el llamado "Saharan air layer" entre 1.5 y 5 - 7 km ASL aproximadamente (Chiapello et al., 1997).

En este caso el estudio de retrotrayectorias y la comparación de series de partículas tomando como referentes las correspondientes a las estaciones de fondo rural y urbano, ha sido suficiente para identificar estos episodios. Los mapas de índice de aerosol TOMS también han aportado indicios en la mayor parte de los casos, de la entrada de la masa cargada de partículas Norteafricanas en el interior de la Península, mientras que las imágenes SeaWiFS han resultado de mucha ayuda ya que permiten identificar la presencia de partículas minerales sobre el océano. Sin embargo este tipo de imágenes no han estado disponibles para todo el periodo 1996 - 2000. Algunos ejemplos ilustrativos se muestran en las Figuras 4.14, 4.15 y 4.16.

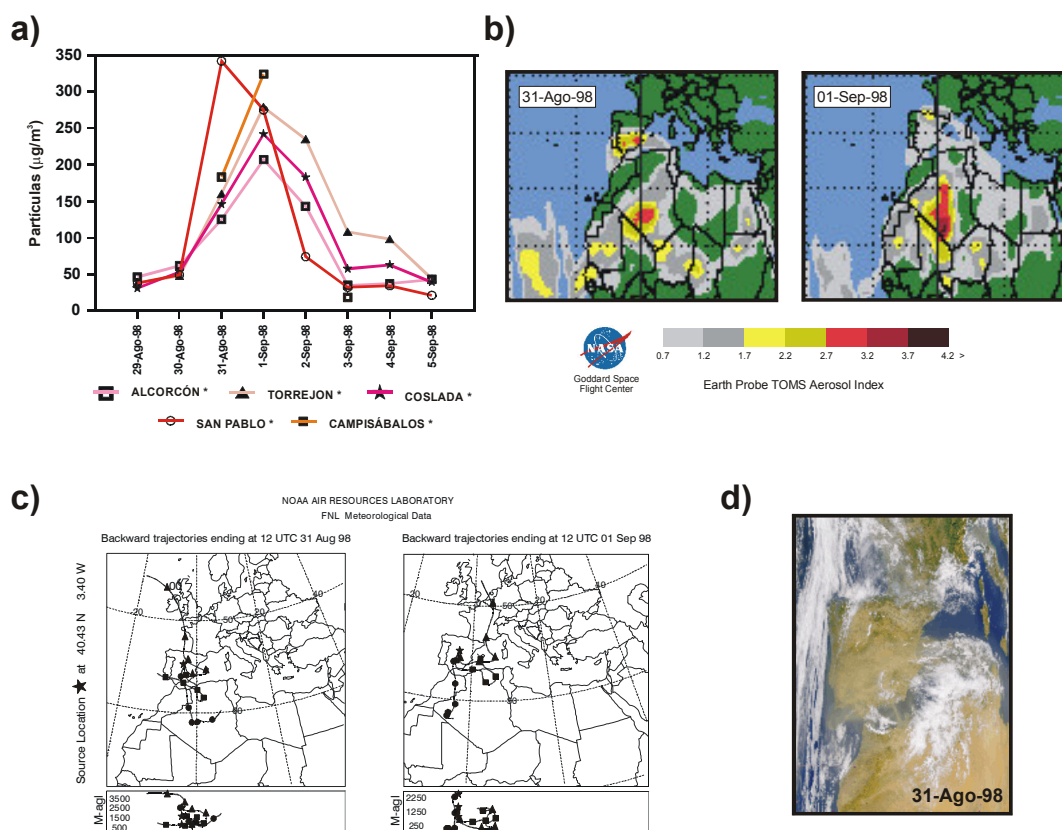


Figura 4.14. Caracterización del evento de altos niveles de partículas en la cuenca de Madrid que tuvo lugar entre los días 30 de Agosto y 2 de Septiembre de 1998. Se muestran los valores diarios de PM₁₀ o PST (marcado con *) en distintas estaciones de medida (a), los mapas de índice de aerosol TOMS (b), las retro trayectorias calculadas (c) y la imagen de satélite SeaWiFS del día 31 de Agosto de 1998 (d).

Este tipo de evento ha tenido una duración media de alrededor de 3 días y la carga natural de partículas contenida en los niveles medidos en superficie ha sido en general muy alta. Esto se refleja en los valores diarios de concentración de partículas que han proporcionado las estaciones de fondo tanto urbanas (CASA DE CAMPO) como rurales (SAN PABLO y CAMPISABALOS). Dichos valores han sido en muchos casos tan altos como los registrados por las estaciones urbanas, pero siempre muy por encima de sus valores medios, tal y como puede apreciarse en los ejemplos mostrados en las Figuras 4.14, 4.15 y 4.16. Durante el periodo estudiado, se han identificado episodios de este tipo a lo largo de los 5 años comprendidos en él. La estación de fondo urbano ha registrado en promedio un valor medio diario de $52 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ durante episodios de estas características, mientras que en las de fondo rural dicho valor ha sido de $43 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$. Estos valores medios de concentración de partículas son sensiblemente más elevados que los obtenidos durante los episodios antropogénicos (Tabla 4.5).

Hay que indicar que en ocasiones la carga de partículas depositada no ha sido muy elevada y por lo tanto los niveles registrados en las estaciones de fondo tampoco lo han sido. Por ello a este tipo de eventos en los que las emisiones locales antropogénicas han contribuido en mayor medida o durante más tiempo a la generación de los altos niveles, se les ha denominado como Antropogénico Africano (ANT / AFR en la Tabla III-I del Apéndice III).

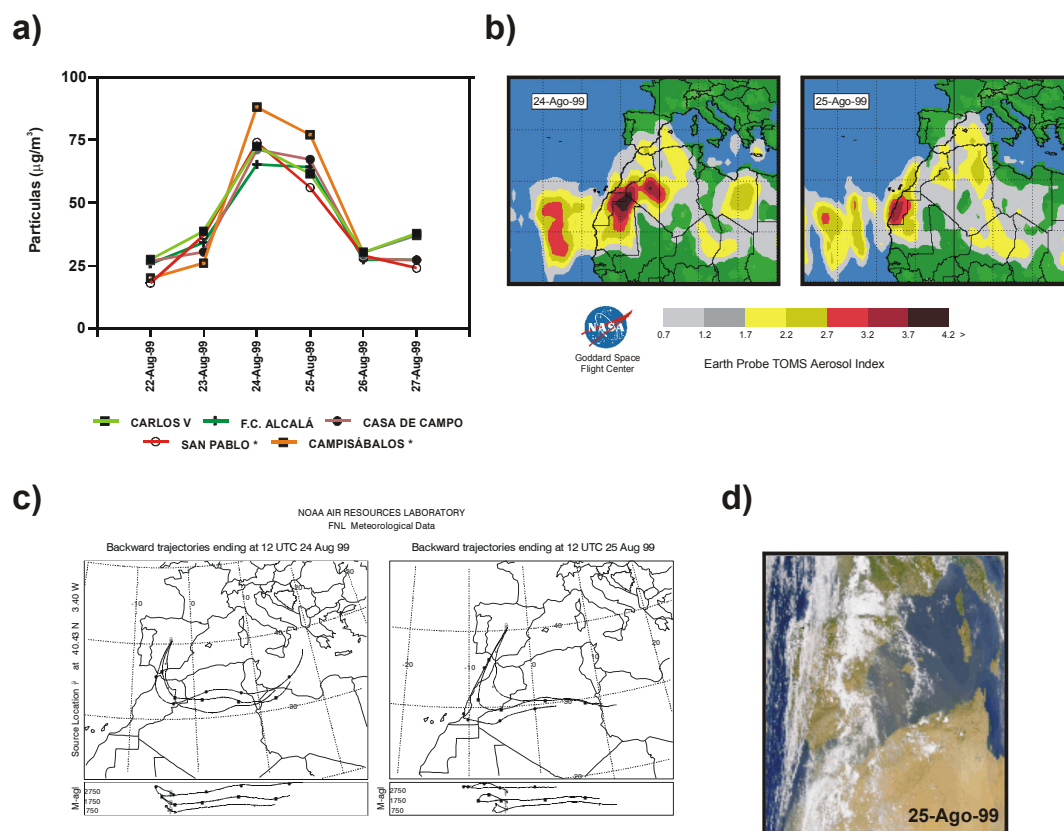


Figura 4.15. Caracterización del evento de altos niveles de partículas en la cuenca de Madrid que tuvo lugar entre los días 24 y 25 de Agosto de 1999. Se muestran los valores diarios de PM₁₀ o PST (marcado con *) en distintas estaciones de medida (a), los mapas de índice de aerosol TOMS (b), las retrotrayectorias calculadas (c) y la imagen de satélite SeaWiFS del día 25 de Agosto de 1999 (d).

Los sistemas sinópticos de presión que han dado lugar a los eventos expuestos en las Figuras 4.14, 4.15 y 4.16, se muestran en la Figura 4.17. En las topografías de 850 hPa es claramente distinguible el sistema de altas presiones en altura sobre la vertical de Argelia, que genera el movimiento anticiclónico de las masas de aire cargadas de partículas procedentes de las regiones desérticas del Sáhara. En ocasiones un centro de bajas presiones situado sobre las Islas Canarias o Marruecos, actúa conjuntamente con el de altas presiones, potenciando el movimiento de las masas de aire en dirección a la Península.

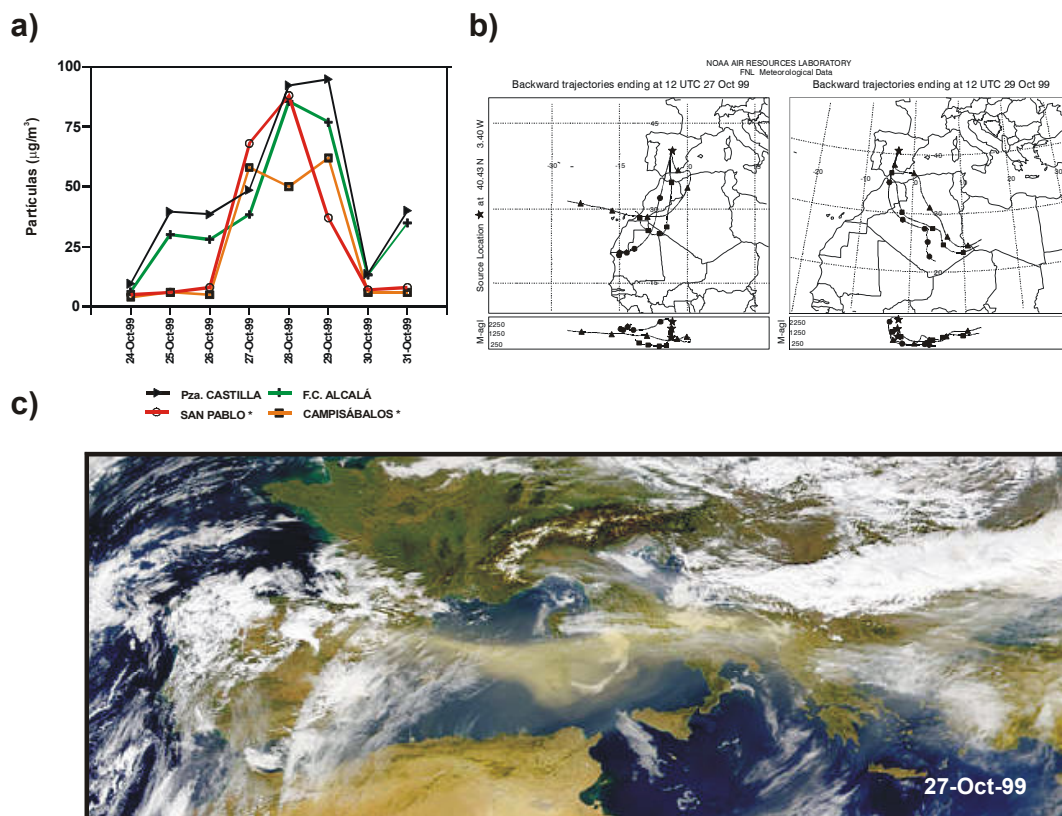


Figura 4.16. Caracterización del evento de altos niveles de partículas en la cuenca de Madrid que tuvo lugar entre los días 27 y 29 de Octubre de 1999. Se muestran los valores diarios de PM₁₀ o PST (marcado con *) en distintas estaciones de medida (a), las retrotrayectorias calculadas (b) y la imagen de satélite SeaWiFS del día 27 de Octubre de 1999 (c).

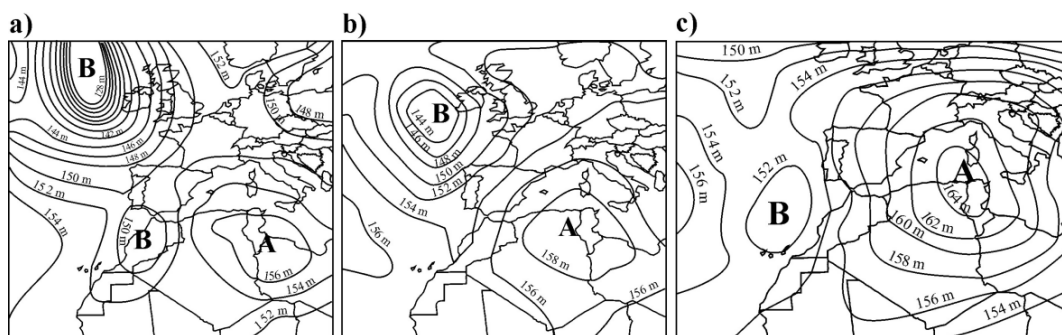


Figura 4.17. Topografía de la superficie de 850 hPa, de los días 31 de Agosto de 1998 (a), 24 de Agosto de 1999 (b) y 28 de Octubre de 1999 (c) a las 12:00 h (UTC). (Fuente: NOAA Air Resources Laboratory).

Por otro lado, se ha producido un segundo tipo de evento que se ha denominado **intrusión indirecta**, en el que el movimiento de las masas cargadas de polvo africano se ha producido a través del Océano Atlántico, en paralelo al margen occidental del continente Africano. Este tipo de situación de transporte de polvo de origen desértico, ha sido menos frecuente que el anterior y en el periodo de estudio se han identificado a lo largo de los años

1997, 1998 y 2000 y generalmente en los meses de Febrero y/o Marzo. La explicación a estos procesos hay que buscarla en el hecho de que en el periodo de Invierno y al inicio de la Primavera, la región en la que se produce el mayor calentamiento de la superficie en el continente Africano está desplazada hacia al Sur con respecto al periodo de Verano. En este caso la inyección vertical de partículas se produce desde la región semiárida del Sahel ($\approx 14 - 18^\circ$ latitud) y no desde el Sáhara ($\approx 30^\circ$ latitud). Durante esta época del año, las intrusiones de polvo sobre las Islas Canarias son frecuentes y muy intensas (Viana et al., 2002), aunque en ocasiones la masa de partículas puede alcanzar la Península.

En estos casos la masa de aire cargada de polvo viaja desde la región del Sahel hacia el Norte a través del Atlántico, llegando a alcanzar la costa occidental de la Península. Las Figuras 4.18 y 4.19 muestran ejemplos de este tipo de episodios. Como puede apreciarse los mapas de índice de aerosol así como las imágenes SeaWiFS cuando se ha dispuesto de ellas, han registrado su presencia con claridad. Por su parte las retrotrayectorias calculadas, han indicado como origen de las masas de aire al sector ASW. Este tipo de episodios han tenido una duración mayor y han sido más difíciles de identificar que en caso de las intrusiones directas, puesto que la proporción de partículas de origen desértico que se ha depositado en el interior de la Península ha resultado ser inferior.

Estas intrusiones indirectas han afectado en mayor medida a Portugal y a la región de Galicia en la que se llegaron a registrar valores de concentración por encima de los $70 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$, en distintas estaciones de fondo rural (Salvador et al, 2003a; Querol et al., 2003).

Los altos niveles de concentración de partículas registrados en superficie tienen su explicación en que los aportes de partículas africanas se han solapado con las emisiones locales antropogénicas. Esto se aprecia en los valores que ha alcanzado la estación de fondo urbano y que a pesar de ser altos, han sido en general inferiores a los de las urbanas con mayor influencia de tráfico. De este modo durante los años 1997 (Marzo), 1998 (Marzo) y 2000 (Febrero, Marzo) se produjo el estancamiento de un potente anticiclón de núcleo cálido cubriendo en ocasiones toda la Península durante periodos de hasta una semana.

Las altas presiones originaron una fuerte estabilidad de la atmósfera y un aumento de los niveles de partículas y otros contaminantes en superficie, como en el caso de los episodios antropogénicos locales anteriormente descritos.

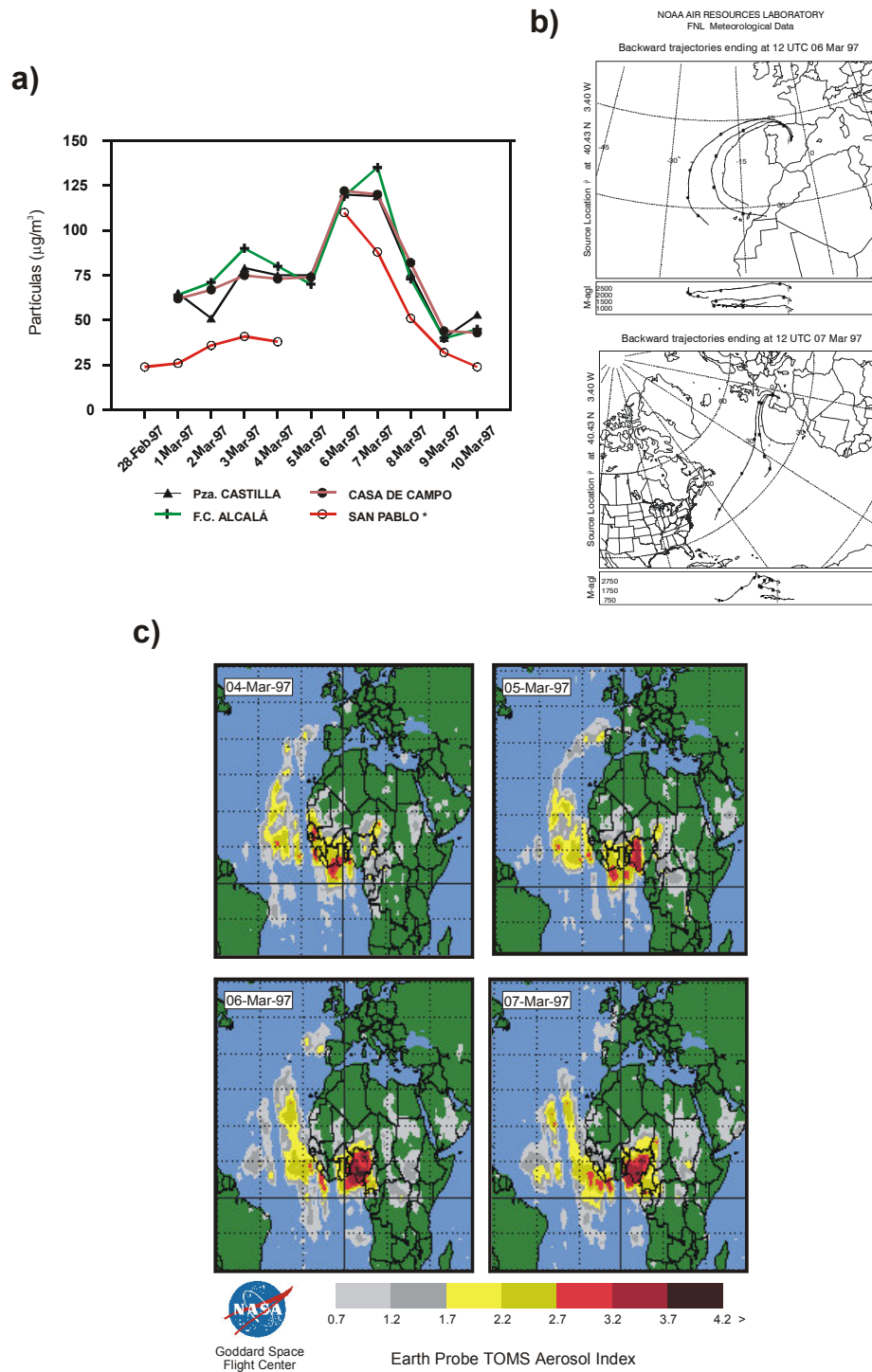


Figura 4.18. Caracterización del evento de altos niveles de concentración de partículas en Madrid que tuvo lugar entre los días 01 al 08 de Marzo de 1997. Se muestran los valores diarios de PM_{10} o PST (marcado con *) en distintas estaciones de medida (a), las retrotrayectorias calculadas (b) y los mapas de índice de aerosol TOMS (c).

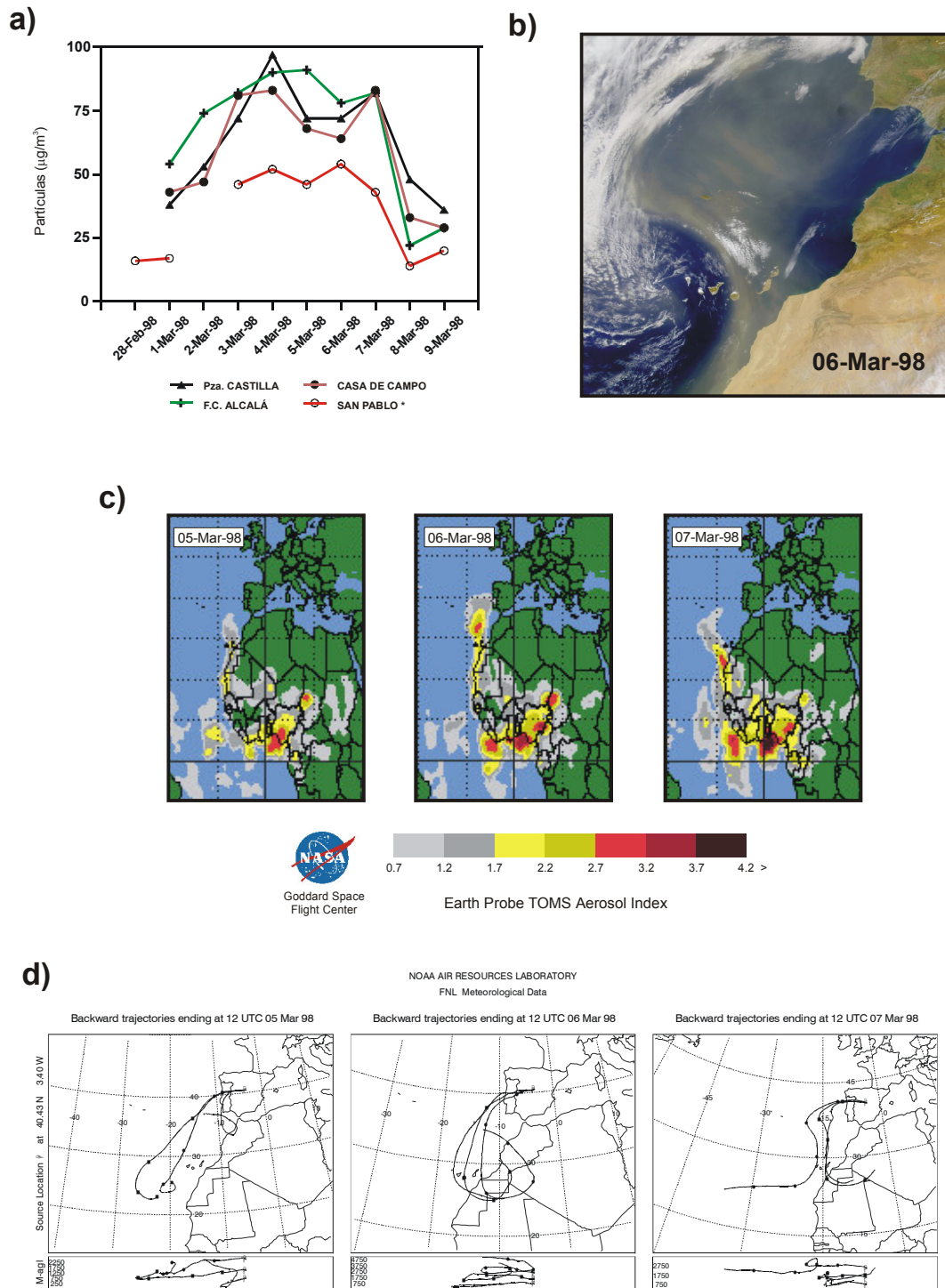


Figura 4.19. Caracterización del evento de altos niveles de concentración de partículas en Madrid que tuvo lugar entre los días 03 al 07 de Marzo de 1998. Se muestran los valores diarios de PM_{10} o PST (marcado con *) en distintas estaciones de medida (a), la imagen de satélite SeaWiFS el día 06 de Marzo de 1998 (b), los mapas de índice de aerosol TOMS (c) y las retrotrayectorias calculadas (d).

Por ello en este estudio y en la Tabla III-I del Apéndice III, estos escenarios episódicos se han contabilizado también como ANT / AFR.

En la Figura 4.20a se muestra el campo de presiones en superficie durante uno de los días del evento que tuvo lugar en Marzo de 1998 y en el que se aprecia claramente el centro de altas presiones situado en superficie sobre la Península. Por su parte en la Figura 4.20b se ilustra la configuración en altura que da lugar a la intrusión indirecta, a través de la topografía de la superficie de 700hPa.

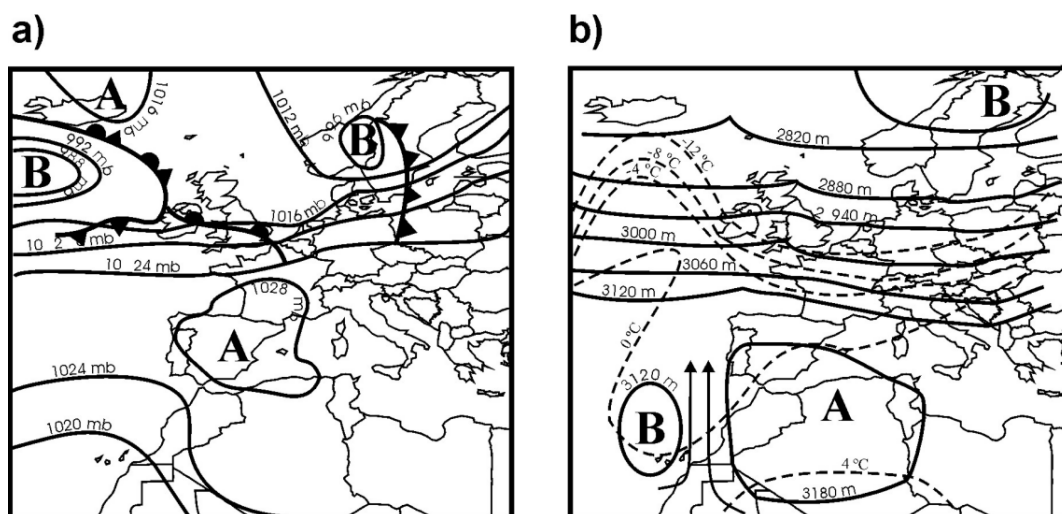


Figura 4.20. Sistemas sinópticos de presión en superficie para el día 06 de Marzo de 1998 a las 06:00 h (UTC) (a) y topografía de la superficie de 700 hPa el día 05 de Marzo de 1998 a las 12:00 h (UTC) (b), (Fuente: Boletines Meteorológicos diarios del INM).

4.4.3 Episodios regionales.

Otra de las situaciones episódicas detectadas correspondiente a eventos de altos niveles de concentración de partículas registrados de manera general a lo largo de toda la cuenca aérea de Madrid, ha resultado ser característica del periodo estival (REG en la Tabla III-I del Apéndice III). Pese a que durante esta época del año la capa de mezcla alcanza un mayor espesor, hasta 3000 m sobre el nivel del suelo según los datos experimentales obtenidos por Crespí et al. (1995), lo que contribuye a una mayor dilución de las emisiones de especies contaminantes emitidas en la cuenca, la escasez de precipitación y el elevado grado de radiación solar incidente posibilita el que se produzcan elevados niveles de concentración de partículas.

El valor medio diario registrado en las estaciones de tráfico y en la de fondo urbano ha sido de $51 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $75 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$ y de $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ respectivamente, mientras que en las de fondo rural ha sido de $35 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$ (Tabla 4.5).

Con frecuencia este tipo de eventos se ha producido asociado a la formación de un centro de bajas presiones de origen térmico que se desarrolla en el interior peninsular. Este sistema sinóptico de presión, tiene un ciclo de formación y desarrollo diario y se produce aproximadamente el 50% de los días durante los meses de Junio y Julio, aunque su periodo de aparición comprende de Mayo a Septiembre. Sus características han sido ampliamente estudiadas en nuestro país, así como su climatología y efectos en la dispersión de contaminantes a mesoescala (Millán et al., 1991; Portela, 1994; Portela y Castro, 1996). En los 5 años analizados esta situación se ha reproducido claramente todos los veranos.

El desarrollo de estas bajas presiones va ligado a un fuerte calentamiento del suelo, por lo que lleva asociado un alto grado de convección y mezcla turbulenta que origina a su vez fuertes gradientes de presión en superficie. A nivel sinóptico esto puede significar una convergencia neta hacia el interior del centro de bajas presiones. Por ello es muy probable la contribución natural por resuspensión y transporte local en condiciones de convección fuerte, y que puede superponerse a los aportes de carácter antropogénico.

Por otro lado durante los meses de Verano se favorece la formación de partículas de origen secundario, con origen en las emisiones globales de la ciudad y de las principales vías de tráfico, a través de reacciones de naturaleza fotoquímica que tienen lugar en la atmósfera. De este modo se genera un elevado nivel de fondo regional de partículas que se distribuye por toda la cuenca por efecto de los vientos locales. Es necesario decir que durante el periodo de Verano existe también una significativa contribución antropogénica, con origen en el área metropolitana de Madrid, tal y como se comentó en el apartado 4.1 referente a la variación estacional de los niveles de partículas.

Como rasgo indicativo de estos episodios, se ha tratado de situaciones en las que la mayoría de las retrotrayectorias calculadas han correspondido al sector regional, es decir no se ha producido una advección significativa de masas de aire desde el exterior de la Península. En estas condiciones se ha desarrollado con frecuencia un ciclo local de viento, característico de la cuenca de Madrid y asociado al intenso calentamiento de la superficie de la cuenca. La orografía característica de esta cuenca favorece la formación de este ciclo de viento con un eje de dirección preferente NE - SW, como se ha descrito en Plaza et al. (1997, 1999). Durante el periodo nocturno se generan flujos de drenaje canalizados a lo largo de la cuenca del Henares, con una dirección preferente del NE. Después de la salida del sol y según la radiación solar incidente calienta las laderas de la Sierra de Guadarrama se produce un giro en la dirección del viento pasando a soplar del Sur y a partir del mediodía del sector SW durante un periodo de varias horas.

Este ciclo de viento tiene una importancia fundamental en el transporte y difusión de las especies contaminantes generadas en el gran foco emisor que es la ciudad de Madrid. Plaza (1997), Plaza et al. (1997, 1999), Pujadas et al. (2000) y Pujadas (2002) han detectado la advección del penacho urbano de Madrid a lo largo del eje NE - SW hasta distancias superiores a los 100 km. La formación de elevados niveles de concentración de ozono en zonas rurales muy alejadas del área metropolitana, estaría asociada por un lado a la intensa actividad fotoquímica que se produce en la cuenca en condiciones de episodio regional y por otro al transporte de especies contaminantes precursoras con origen en dicha área, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles, y a su transformación en especies secundarias por medio de reacciones fotoquímicas durante su transporte.

La caracterización de este tipo de episodios es muy difícil de llevar a cabo, dado que como se ha visto intervienen reacciones de transformación de gases en la atmósfera de cierta duración, transporte de masas de aire a nivel de mesoescala y contribuciones de partículas por resuspensión de polvo terrestre.

Para ilustrar estos eventos en los que se solapan contribuciones de partículas de distinta naturaleza, se han representado en la Figura 4.21 varios episodios producidos en los veranos de 1998 y 1999. En esta Figura se muestran las series de valores medios diarios de concentración de partículas en distintas estaciones rurales, de fondo urbano y urbanas, indicándose los periodos identificados como episodios regionales. Es posible apreciar como los niveles registrados en las estaciones rurales están muy próximos a los obtenidos en las estaciones urbanas, llegando en algunos días a superarlos. Esto indica que ha existido una importante contribución de partículas de polvo resuspendidas en los emplazamientos rurales.

Por otro lado se han representado en la Figura 4.21 las series de valores diarios de concentración de SO_4^{2-} en dichas estaciones rurales. Durante los periodos en los que se han producido los episodios regionales, los valores de concentración de estos compuestos inorgánicos han alcanzado valores relativamente elevados respecto de sus valores medios ($0.70 \mu\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ en SAN PABLO y $0.69 \mu\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ en CAMPISABALOS durante los periodos 1996 - 1999 y 1999 - 2000 respectivamente) superando los $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en algunos días de estos episodios. Dado que en su formación intervienen reacciones de carácter fotoquímico como las descritas en el apartado 1.3.3.1 del Capítulo 1 de esta memoria, se confirmaría la existencia de un elevado grado de formación de partículas secundarias en la cuenca de Madrid durante los episodios regionales.

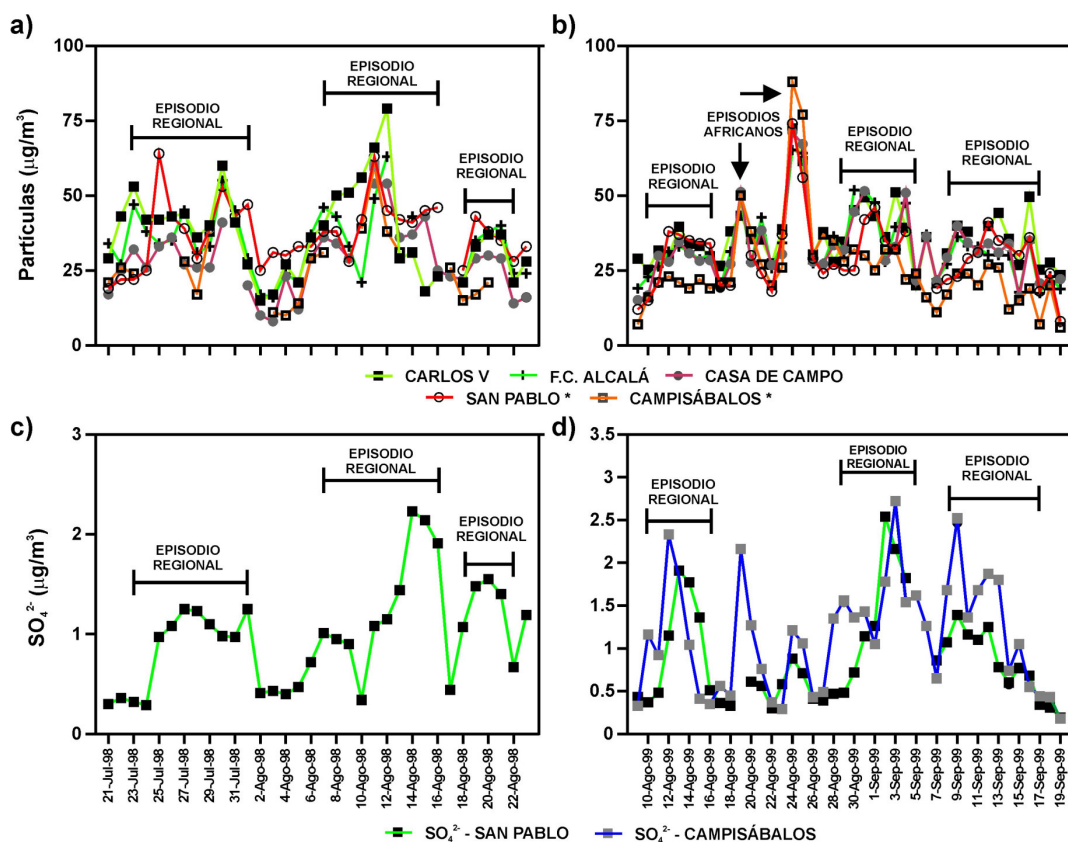


Figura 4.21. Ejemplos de episodios regionales de altos niveles de concentración de partículas en Madrid. Se muestran los valores medios diarios de concentración de PM_{10} o PTS (marcado con *) registrados en distintas estaciones de medida durante los veranos de los años 1998 (a) y 1999 (b) así como los de concentración de sulfato en las estaciones de fondo rural en los mismos periodos (c) y (d).

Para demostrar la intensa actividad fotoquímica que se produce durante estos episodios en toda la cuenca aérea de Madrid, se han utilizado parte de los datos obtenidos en una serie de emplazamientos de fondo rural (Figura 4.22), durante una campaña intensiva de medidas realizada en el verano de 1998. El objetivo de la campaña era la caracterización de la formación y transporte de O_3 en dicha cuenca y algunos de los resultados obtenidos se han presentado en Plaza et al. (1999).

En la Figura 4.22 se han representado los datos de dirección y velocidad de viento, temperatura y concentración de O_3 registrados en los diferentes emplazamientos durante parte de la campaña intensiva de medidas. Tal y como se puede apreciar en la Figura 4.22a, estos emplazamientos de medida estaban situados lejos del entorno urbano de Madrid cubriendo el eje NE - SW de la cuenca. Los datos obtenidos, tanto meteorológicos como de inmisión de O_3 , tenían una alta resolución temporal de al menos 10 minutos.

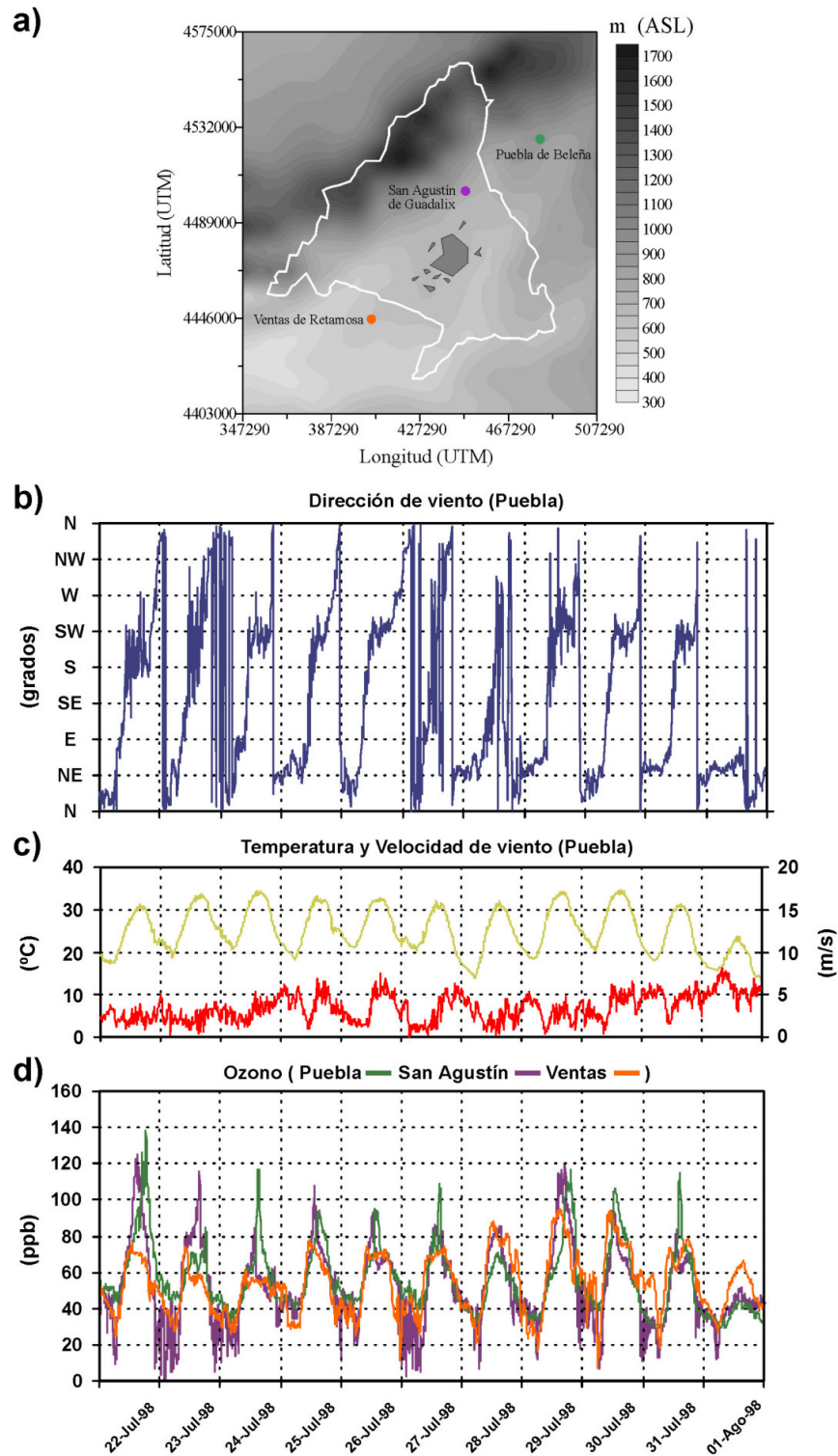


Figura 4.22. Caracterización de un episodio regional en la cuenca de Madrid (a); Valores de dirección y velocidad de viento, temperatura (b y c) y concentración de O_3 (d) registrados en distintos emplazamientos de fondo rural de la cuenca.

Se ha caracterizado el episodio producido entre los días 23 de Julio y 2 de Agosto de 1998 (Figura 4.21). Es posible apreciar con claridad la formación y desarrollo del ciclo de viento descrito durante la mayor parte de los días del periodo (Figura 4.22b), en los que las temperaturas han sido realmente elevadas con mínimas diarias superiores a los 20 °C (Figura 4.22c).

Los valores de O₃ han registrado máximos diarios superiores a 80 ppb en las horas centrales del día, y generalmente de mayor rango en los puntos de medida situados al NE del área metropolitana (Figura 4.22d). Esto es debido al flujo de viento del SW que transporta O₃ y precursores del mismo de las áreas fuente a zonas tan alejadas y libres de influencia antropogénica como Puebla de Beleña. Sin embargo en el entorno rural de Ventas de Retamosa, situado al SE de la cuenca, también se han registrado valores muy elevados de O₃ llegando incluso a superar los obtenidos en los otros emplazamientos en algunos periodos del día en que el flujo de viento ha sido del NE.

Estos resultados demuestran por un lado la intensa actividad fotoquímica producida a lo largo de la cuenca, manifestada en los elevados niveles de O₃ registrados, así como el desarrollo de ciclos de viento a nivel regional, que juegan un importante papel en el transporte y difusión de las especies contaminantes. Puesto que el O₃ interviene en los procesos de formación de los sulfatos y nitratos por su papel en la formación del radical OH (ecuaciones [1.1] y [1.2]) y en la oxidación del SO₂ a través de reacciones heterogéneas, es posible inferir que durante los llamados episodios regionales se producirán también niveles de concentración elevados de estos compuestos inorgánicos secundarios, confirmando lo expuesto en la Figura 4.21.

Es necesario puntualizar que dada la reducida resolución espacio temporal de los datos de partida, las retrotrayectorias calculadas con el modelo HYSPLIT no son capaces de representar procesos dinámicos a mesoescala, como puede ser el ciclo de viento que se desarrolla en la cuenca aérea de Madrid antes descrito durante los episodios regionales. Sin embargo sí son representativas de la ausencia de advección significativa de masas de aire a nivel sinóptico y por lo tanto de la recirculación de las mismas en el interior peninsular, tal y como se muestra en la Figura 4.23. En esta Figura se han representado las retrotrayectorias calculadas en algunos días representativos de los episodios considerados.

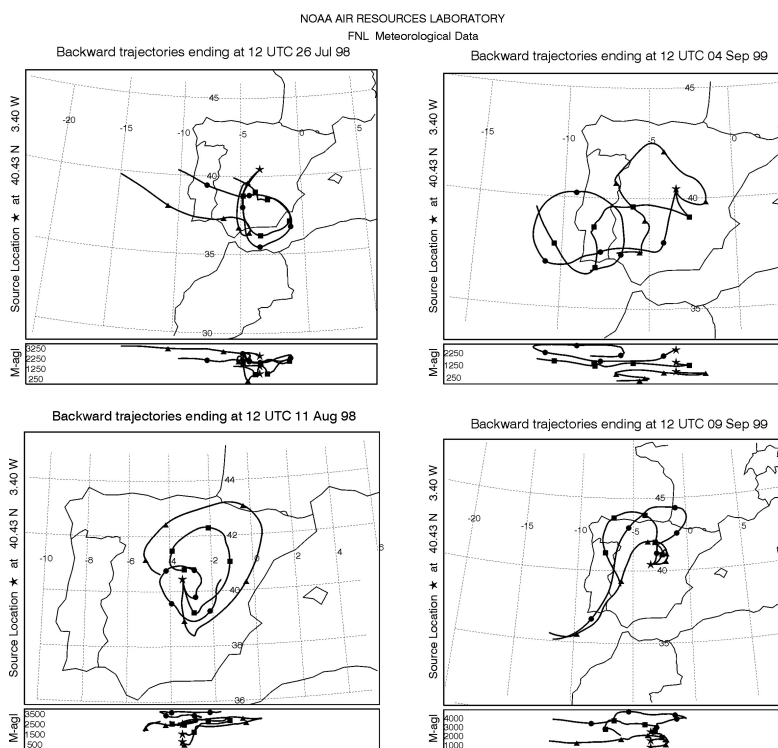


Figura 4.23. Retrotrayectorias calculadas para algunos días de los ejemplos de episodios regionales de altos niveles de concentración de partículas en Madrid mostrados en la Figura 4.21.

4.5 ESTUDIO REFERENTE A LA LEGISLACIÓN RELATIVA A CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS EN AIRE AMBIENTE.

En este apartado se ha expuesto el resultado de un análisis realizado con las series de datos de las estaciones seleccionadas, en lo que respecta a las superaciones durante el periodo 1996 - 2000, de los valores límites de concentración de partículas establecidos en la Directiva Comunitaria de calidad del aire 1999/30/CE.

Conviene señalar que el trabajar con series de datos con una cierta antigüedad presenta algunas limitaciones o inconvenientes, asociadas a los requerimientos de dicha Directiva. Como se comentó en el apartado 3.2.1, la utilización de los equipos automáticos de medida de tipo atenuación de la radiación Beta y microbalanza oscilante (monitores BETA y TEOM), puede inducir una infravaloración en las medidas de concentración de PM_{10} de hasta un 35% con respecto al método gravimétrico utilizando equipos de referencia según la Norma UNE-EN 12341 (Allen et al., 1997; APEG, 1999; European Commission, 2002). Dado que en el periodo 1996 - 2000 aún no existían criterios establecidos para corregir esta posible infravaloración, hay

que asumir que los datos de concentración de partículas con los que se ha realizado el análisis han podido ser inferiores a los reales.

El efecto de esta posible infravaloración se ha intentado tener en cuenta, y para las estaciones que proporcionaron valores de concentración de PM_{10} se han utilizado tanto los valores medidos, como los valores corregidos por el factor **1.3** recomendado por defecto (European Commission, 2002), a efectos de superaciones de los valores límite establecidos (apartado 2.1 del Capítulo 2).

Por último se ha estimado el efecto que las intrusiones de polvo Norteafricano, es decir un proceso de origen natural, han tenido en la superación del valor límite diario de PM_{10} a lo largo del año.

4.5.1 Superación de valores límite de concentración de partículas en estaciones de medida de la cuenca aérea de Madrid.

En primer lugar y en lo que se refiere a las estaciones que medían PST, se ha comprobado que **ninguna** de ellas superó los valores límite de concentración establecidos en la Tabla 2.1, a lo largo del periodo 1996 - 2000. De ello se deduce que según la legislación vigente hasta Julio de 2001 en nuestro país, los niveles de calidad del aire en cuanto a partículas en suspensión se refiere en la cuenca de Madrid, se encontraban dentro de los límites considerados como tolerables.

Con respecto al cumplimiento de la Directiva Europea 1999/30/CE que establece valores límite de concentración de PM_{10} (Tabla 2.2) es necesario comentar en primer lugar que en las estaciones rurales de SAN PABLO y CAMPISABALOS se ha utilizado un **valor límite diario de $70 \mu gPST/m^3$, equivalente al de $50 \mu gPM_{10}/m^3$** de la Directiva 1999/30/CE (Tabla 2.2). Se ha podido estimar este valor equivalente debido a que desde el año 2001, se han medido en estas estaciones y de modo simultáneo ambos parámetros por métodos gravimétricos, con un equipo de referencia en el caso de PM_{10} . De esta manera se ha obtenido una relación aproximada PM_{10}/PST de 0.7 (Querol et al., 2003).

En las estaciones urbanas de ALCOBENDAS, COSLADA y TORREJÓN también se medía PST en vez de PM_{10} , pero al no conocerse la relación existente entre ambos parámetros, no se ha podido estimar el grado de cumplimiento de la Directiva 1999/30/CE en estos emplazamientos. Por ello no se han utilizado sus datos en el desarrollo de esta parte del estudio.

Estas consideraciones han sido tenidas en cuenta en el análisis realizado con respecto a los nuevos valores límite establecidos por la Directiva 1999/30/CE para las concentraciones de PM_{10} (Tabla 2.2). A este respecto se presentan los resultados medios obtenidos para todo el periodo de estudio, los cuales se han resumido en el esquema representado en la Figura 4.24 teniendo en cuenta la naturaleza de las estaciones seleccionadas. Los valores anuales medios correspondientes a cada uno de los años comprendidos en el periodo 1996 - 2000, se encuentran en la Tabla 4.2. Por su parte el número anual de superaciones del valor límite diario obtenido mensualmente en cada estación para cada año del periodo de estudio, se muestra en el Apéndice IV (Tablas IV-I a IV-V).

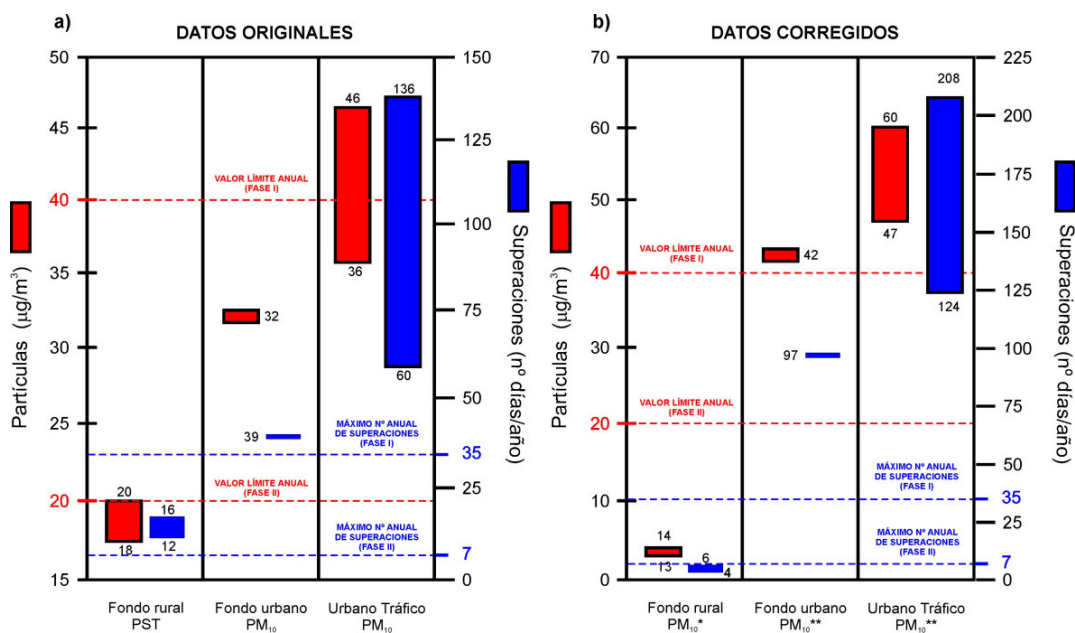


Figura 4.24. Rangos de los niveles medios anuales y del número medio anual de superaciones del valor límite diario propuesto en la Directiva 1999/30/CE ($50 \mu gPM_{10}/m^3$) obtenidos según el tipo de estación en la cuenca de Madrid, durante el periodo 1996-2000. Se indican los valores límite para las concentraciones medias anuales de PM_{10} (líneas rojas) así como el número máximo de superaciones permitidas durante un año (líneas azules) en las dos fases de la Directiva. Se han calculado los rangos a partir de los datos originales (a) y corregidos (b): * Valores de PM_{10} calculados a partir de una relación PM_{10}/PST del 70%; ** Valores de PM_{10} obtenidos con equipos automáticos y corregidos con un factor 1.3 para equivalencia con equipos de referencia de la Directiva.

En primer lugar es necesario constatar que con excepción de las estaciones de fondo rural, cuyos valores anuales medios han sido del orden de 18 y $20 \mu gPST/m^3$, correspondientes a unos valores aproximados de 13 y $14 \mu gPM_{10}/m^3$, todas las estaciones seleccionadas han superado el valor límite anual propuesto para 2010 de $20 \mu gPM_{10}/m^3$.

En la estación de fondo urbano de CASA DE CAMPO se ha obtenido un valor anual medio de $32 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$. Considerando a esta estación como indicativa del grado de contaminación en un área urbana no directamente influenciada por tráfico, se podría inferir que esta ciudad se encontraba $12 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, un 60%, por encima del máximo valor medio anual permitido para 2010 ($20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$), pero aún por debajo del valor límite anual establecido para 2005 ($40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$).

En cuanto a las estaciones representativas de áreas urbanas bajo la influencia moderada a intensa del tráfico, el valor anual promedio ha variado en el rango $36 - 46 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$. Se distinguió la de FINAL C. ALCALÁ como la menos afectada por las emisiones locales, puesto que presentó un valor promedio anual de $36 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$. Esta estación junto con las de CARLOS V y RECOLETOS, estarían en disposición de cumplir el requerimiento de no superación del valor límite anual de $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ establecido para 2005, aunque muy ajustadamente. No así las estaciones de PZA. ESPAÑA, FDEZ. LADREDA, PZA. CASTILLA y VILLAVERDE que superaron dicho valor límite anual. En concreto las estaciones de FDEZ. LADREDA y PZA. ESPAÑA representaron las áreas con mayor grado de contaminación de PM_{10} , con los niveles medios anuales más altos (45 y $46 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ respectivamente). Sin embargo todas las estaciones de tipo urbano superarían el valor límite anual más restrictivo de $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ establecido para 2010.

En cuanto a la distribución de las superaciones del valor límite diario para 2005 y 2010 ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) se ha comprobado que este límite se excedió en SAN PABLO y CAMPISABALOS una media de 4 y 6 días al año, para el valor equivalente de $70 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$. De esta manera no se llegaría a rebasar el número máximo permitido de 7 superaciones en 2010, ni tan siquiera el límite para 2005 (35 superaciones). En cuanto a la estación de fondo urbano de CASA DE CAMPO, en ella se registró una media de 39 superaciones por año, muy por encima del número permitido en la directiva en ambas fases. Por su parte en las estaciones urbanas el valor límite diario se superó en promedio entre 60 y 136 ocasiones, por lo que todas ellas rebasaron sobradamente el número máximo permitido. El mayor número de superaciones del valor límite diario se produjo en la estación de PZA. DE ESPAÑA con 136 de media al año, seguido de las 120 en FDEZ. LADREDA.

Así pues, ninguna de las estaciones de tipo urbano estudiadas en la cuenca de Madrid cumpliría los requisitos en cuanto al número de superaciones anuales del valor límite diario, para ninguna de las fases de cumplimiento propuestas en la Directiva 1999/30/CE. Por otro lado aunque algunas estaciones de tipo urbano y suburbano han cumplido el valor límite anual para

2005, ninguna cumpliría los requisitos para el número de superaciones del valor límite diario. Ello implica que **ambos límites no son equivalentes**.

Para verificarlo se ha representado para cada estación el número anual de superaciones frente al promedio anual de concentración de PM_{10} . La recta de ajuste lineal entre ambos parámetros permite determinar la correspondencia del número de superaciones a un promedio anual determinado (Figura 4.25a).

También se ha representado el promedio anual de concentración de PM_{10} frente al percentil 90 de la serie anual de datos medios diarios de concentración de PM_{10} . (Figura 4.25). La recta de ajuste lineal correspondiente permite determinar para un valor límite anual determinado, cuál ha de ser el valor límite diario que no ha de sobrepasarse más de 35 días al año (Figura 4.25b) ya que el percentil 90 de la serie anual de datos medios diarios de concentración de PM_{10} , representa aproximadamente el valor de concentración de PM_{10} que no se supera más de 35 días al año. En este caso se obliga a la recta a que tenga ordenada en el origen nula, para evitar inconsistencias físicas.

Puede apreciarse como a un valor límite anual de $40 \mu gPM_{10}/m^3$ le correspondería un número aproximado de 91 superaciones del valor límite diario de $50 \mu gPM_{10}/m^3$, muy superior al establecido de 35 superaciones (Figura 4.25a). Además se estima un valor límite diario aproximado de $64 \mu gPM_{10}/m^3$ que no ha de superarse más de 35 días al año, para un valor límite anual de $40 \mu gPM_{10}/m^3$ (Figura 4.25b).

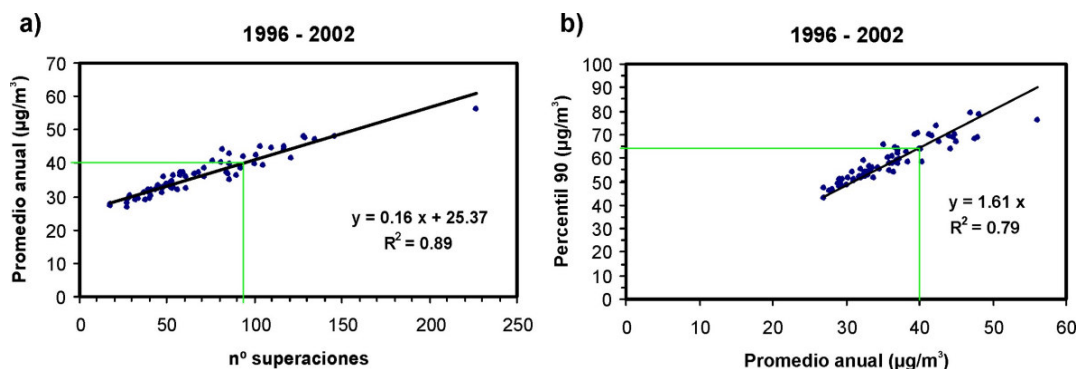


Figura 4.25. Representación del número de superaciones del valor límite diario de $50 \mu gPM_{10}/m^3$, frente al promedio anual de concentración de PM_{10} (a) y del promedio anual de concentración de PM_{10} frente al percentil 90 de la serie anual de datos medios diarios de concentración de PM_{10} (b) en estaciones de la Red del Ayto. de Madrid entre los años 1996 y 2002.

Además de las estaciones seleccionadas para el presente estudio en el periodo 1996 - 2000, se han utilizado los datos de los años 2001 y 2002 correspondientes a las estaciones de la

Red del Ayto. que tenían una cobertura de datos de PM_{10} suficientemente elevada. Sin embargo los resultados obtenidos en cada año por separado, aunque con pocos datos en algunos casos, han sido del mismo orden que las correspondientes al periodo 1996 - 2002.

De este modo se confirma que los valores límite, diario y anual, de concentración de PM_{10} establecidos en la Directiva 1999/30/CE no son adecuados para el área urbana de Madrid, ya que no son equivalentes.

Por otro lado, al corregir los valores de PM_{10} obtenidos con los equipos de medida automáticos con el factor 1.3 para su equiparación con las medidas gravimétricas de referencia, se obtiene como resultado que ninguna de las estaciones de tipo urbano o de fondo urbano, ha cumplido ninguno de los requerimientos en cuanto a superaciones de valores límite de concentración de PM_{10} de la Directiva 1999/30/CE (Figura 4.24).

Estos resultados obtenidos dan una idea acerca de los elevados niveles de concentración de PM_{10} existentes en la cuenca de Madrid y de la dificultad de que se puedan alcanzar los valores límite objetivo propuestos para el año 2010 en las áreas urbanas, ya que únicamente las estaciones de fondo rural han cumplido dichos requerimientos, dada su situación de alejamiento respecto de las principales fuentes antropogénicas.

4.5.2 Influencia de aportes naturales en las superaciones del valor límite diario de PM_{10} .

A continuación se ha determinado el número de superaciones del valor límite diario, producido durante los episodios de intrusión de polvo Norteafricano identificados durante el periodo 1996 - 2000 en Madrid (Tabla III-I del Apéndice III). De este modo se ha podido estimar el impacto que una fuente natural como es el polvo de origen desértico, ha tenido en la generación de superaciones del valor límite diario a lo largo del año.

El resto de las superaciones producidas, han tenido un origen predominante en las emisiones antropogénicas locales. Como se comentó en el apartado 4.4 del presente capítulo, el mayor número de eventos de altos niveles de concentración de partículas se ha producido durante episodios antropogénicos locales.

En la Tabla 4.6 se encuentran los resultados acerca del número anual de superaciones del valor límite diario de $50 \mu gPM_{10}/m^3$ producido en las distintas estaciones estudiadas, distinguiendo entre aquellas producidas durante intrusiones de polvo africano, promediado

durante los 5 años de estudio. Los resultados correspondientes a cada uno de los años de estudio se muestran en el Apéndice IV (Tablas IV-I a IV-V).

Se ha determinado asimismo la distribución estacional media, de las superaciones del valor límite diario a lo largo del año, en las estaciones más representativas (Figura 4.26).

De este modo en las estaciones de fondo rural, la media del total de las superaciones diarias detectadas varió entre 4 y 6 superaciones anuales. La proporción de dichas superaciones asociadas a eventos naturales de intrusión africana, varió entre el 66 y el 100% en CAMPISABALOS y SAN PABLO respectivamente. Este tipo de superaciones se han registrado en mayor medida en los meses de verano y en Marzo, periodos en los que se han producido con preferencia este tipo de episodios.

Tabla 4.6. Resultados medios para el periodo 1996 - 2000 de la interpretación del origen del número anual de superaciones del valor límite diario de la Directiva europea de calidad del aire 1999/CE/30, ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) ó de su equivalente ($70 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$) en SAN PABLO y CAMPISÁBALOS, con la especificación de las superaciones producidas en eventos africanos (AFR) y no africanos (NO-AFR). * Valores de PM_{10} calculados a partir de una relación $\text{PM}_{10}/\text{PST}$ del 70%; ** Valores de PM_{10} obtenidos con equipos automáticos y corregidos con un factor 1.3 para equivalencia con equipos de referencia de la Directiva.

		Datos originales		Datos corregidos **	
		NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR
Fondo rural PM_{10} *	San Pablo	0	4	0	4
	Campisábalos	2	4	2	4
Fondo urbano PM_{10}	Casa de Campo	25	16	72	26
Urbanas de tráfico moderado a intenso PM_{10}	Final C. Alcalá	45	18	96	28
	Pza. Castilla	58	21	146	31
	Gta. Carlos V	64	15	133	23
	P. Recoletos	72	21	124	25
	Villaverde	93	24	151	25
	Fdez. Ladreda	98	22	177	28
	Pza. España	112	23	181	28

En el entorno urbano la situación es completamente distinta. Las superaciones producidas durante intrusiones africanas claramente identificadas, han representado un 39% de las totales en estación de fondo urbano de CASA DE CAMPO y entre el 17 y el 29% en las urbanas. Hay que destacar que incluso el número medio de superaciones anual no asociadas a aportes de polvo africano producidas en CASA DE CAMPO, sería superior al máximo anual de 7 superaciones tal y como se propone en la segunda fase de la Directiva 1999/30/CE (2010). Pese a que CASA DE CAMPO sería la única estación que cumpliría con el requerimiento de 2005 de no superar el valor límite diario en más de 35 ocasiones al año, al corregir los datos con el factor 1.3 para su equivalencia con el equipo de referencia, resulta que incluso esta estación

estaría por encima de este límite (Tabla 4.6). Se demuestra así que en el caso de Madrid no se cumplirían los requerimientos de dicha directiva y que la causa principal de las superaciones del nivel límite diario, parecen ser los aportes debidos a fuentes locales.

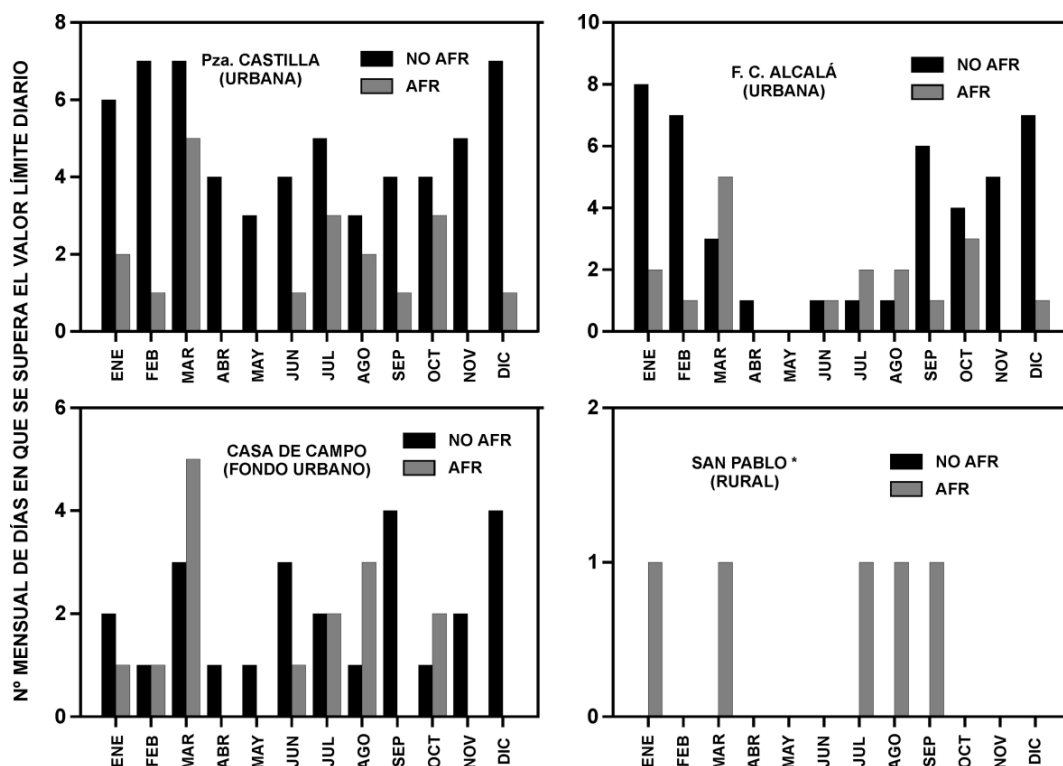


Figura 4.26. Distribución estacional promedio de las superaciones del valor límite diario de la Directiva 1999/30/CE ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) durante el periodo 1996-2000, con la especificación de las superaciones producidas en eventos africanos (AFR) y no africanos (NO-AFR). * En SAN PABLO se han calculado las superaciones sobre el valor de $70 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$, equivalente a $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ para una relación $\text{PM}_{10}/\text{PST}$ del 70%.

Las superaciones producidas durante episodios de transporte de polvo africano se han producido en mayor medida durante los meses de Marzo, Julio, Agosto y Octubre, en los cuales se han registrado el mayor número de eventos de este tipo a lo largo de cada año analizado (Figura 4.26). La menor probabilidad de superaciones africanas ha tenido lugar en los últimos meses del año (Noviembre y Diciembre) y en Abril. Durante los 5 años analizados no se ha detectado ninguna intrusión en Noviembre y sólo una en Abril (1997) y dos en Diciembre (1996 y 1999) aunque durante episodios en los que los aportes de partículas de las fuentes locales fueron muy elevados. Esta es la principal causa de que se produjeran superaciones asociadas a intrusiones de polvo en Enero y Diciembre. Por su parte pese a que en Mayo excepto en 1996, se han detectado episodios de intrusión, han tenido una carga de partículas asociada pequeña

presentando niveles medios bajos de modo que generalmente durante estos eventos no se ha llegado a superar el valor límite diario.

Todas las estaciones han registrado durante el mes de Marzo un alto número de superaciones totales promedio, de las cuales entre la mitad y la tercera parte han sido identificadas como saharianas dependiendo de la estación. En CASA DE CAMPO el máximo número de superaciones se ha registrado en este mes. Por su parte en las estaciones netamente urbanas, se ha registrado además un alto número de superaciones durante los meses de Enero, Febrero, Septiembre y Diciembre asociadas a eventos antropogénicos locales y/o regionales (Figura 4.26).

Las superaciones de origen no africano se han producido a lo largo de todos los meses del año, aunque entre los meses de Abril y Agosto el número de las mismas ha sido en general sensiblemente más bajo en las estaciones urbanas.

4.6 CONCLUSIONES.

El análisis de las series anuales de datos de concentración de partículas registrados en distintas estaciones de la cuenca aérea de Madrid durante el periodo 1996 - 2000, ha permitido obtener los siguientes resultados:

- En promedio durante este periodo los valores registrados en estaciones de fondo rural han variado aproximadamente en el rango 18 - 20 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$, en una estación de fondo urbano alrededor de 32 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y en estaciones urbanas de tráfico moderado a intenso, en los rangos 36 - 46 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 55 - 91 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$.
- Estacionalmente todas las estaciones han registrado en promedio los menores valores en los meses de Primavera. Las estaciones de fondo rural también han alcanzado valores relativamente bajos en los meses de Invierno (Noviembre a Febrero), mientras que es en los de Verano (Julio y Agosto) cuando han obtenido sus valores más altos. En el caso de las estaciones situadas en entornos urbanos, pese a que en Verano también han registrado en promedio valores relativamente altos, ha sido en el periodo de Invierno (Diciembre a Febrero) cuando los promedios de concentración de partículas han sido máximos. Estas variabilidades anuales reflejan por un lado la influencia de fuentes de partículas de distinta naturaleza, y por otro la de factores meteorológicos como la precipitación, el desarrollo de situaciones de fuerte estabilidad atmosférica o de procesos de transporte de partículas a larga distancia.

- Se ha determinado que en promedio el origen más frecuente de las masas de aire que a nivel sinóptico han afectado a la zona de trabajo anualmente, ha correspondido a distintos sectores del Océano Atlántico. Los niveles de partículas registrados bajo estos escenarios de transporte han sido los más bajos en todas las estaciones por tratarse de advecciones de masas de aire de procedencia marina sin apenas partículas asociadas y a que tales advecciones pueden ocasionar procesos de depuración de la atmósfera (precipitación, viento,...). También de un modo general para todas las estaciones los mayores niveles de partículas se han producido durante advecciones de masas de aire de origen Norteafricano y en condiciones de recirculación de masas de aire a escala regional peninsular, aunque su frecuencia de ocurrencia anual ha sido mucho menor, 9 y 5% respectivamente. En el primer caso es debido a que dichas masas de aire transportan con frecuencia cantidades importantes de partículas minerales de origen desértico, que han sido inyectadas en niveles elevados de la atmósfera por intensos fenómenos convectivos. En el segundo de los casos la ausencia de advección de masas de aire a nivel sinóptico genera el estancamiento de las existentes y la acumulación de las partículas emitidas. En estas condiciones, también puede favorecerse un aumento de la resuspensión de polvo terrestre y de la formación de partículas secundarias en el periodo estival.

El estudio y análisis de las situaciones episódicas de altos niveles de partículas, ha permitido identificar 3 tipos de eventos característicos. En promedio se han producido 36 eventos al año, de los cuales el 67% han sido ocasionados por emisiones antrópicas de fuentes locales, el 25% a episodios de intrusión de polvo Norteafricano y el 8% han sido episodios regionales producidos en condiciones de recirculación de masas de aire:

- Los episodios antropogénicos locales se han producido a lo largo de todo el año. Sin embargo ha sido en el periodo de Otoño - Invierno cuando se han generado los eventos de mayores niveles asociados (hasta $90 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y por encima de $100 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$) y mayor duración (hasta 9 días seguidos), durante situaciones de fuerte estabilidad atmosférica asociadas a la presencia de un centro de altas presiones estacionario sobre la Península. En estas condiciones la capacidad dispersiva de la atmósfera es muy baja, favoreciéndose la acumulación de las emisiones diarias de partículas. Sin embargo la duración y niveles asociados han sido muy variables. En promedio los valores de concentración diarios registrados durante este tipo de episodios han sido de $57 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $88 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$, en estaciones urbanas, de $42 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en una estación de fondo urbano y de $17 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$ en las estaciones de fondo rural. Los patrones de concentración de partículas han presentado una alta correlación con los de NO_x y CO en ciclos semanales, lo que indica la fuerte

influencia del tráfico rodado en los niveles de partículas registradas en el área metropolitana de Madrid durante este tipo de episodios.

- Los episodios de intrusión de polvo Norteafricano han generado aumentos bruscos y simultáneos en las series temporales de datos diarios de concentración de partículas, tanto de estaciones urbanas como de fondo urbano y rural. Estos episodios se han producido principalmente durante el periodo Mayo - Agosto y con una duración aproximada de 3 días. Los valores de concentración diarios medios registrados durante este tipo de episodios han sido los más altos con respecto al resto de los episodios identificados, $58 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $99 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$ en estaciones urbanas, $52 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en una estación de fondo urbano y $43 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$ en estaciones de fondo rural. Durante el periodo de invierno la mayor probabilidad de ocurrencia ha tenido lugar en el mes de Marzo, en las llamadas intrusiones indirectas de partículas del Sahel, aunque coincidiendo con episodios de contaminación antropogénica local. La menor probabilidad de ocurrencia de intrusiones se ha producido durante los meses de Abril, Noviembre y Diciembre.
- Los niveles de partículas registrados durante los episodios regionales han sido en promedio menores a los asociados a los otros dos tipos de eventos, con excepción de las estaciones de fondo rural que en su caso han sido superiores a los correspondientes a episodios antropogénicos. Este tipo de estaciones han registrado un valor medio diario de $35 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$ durante esta clase de eventos, mientras que el correspondiente a la estación de fondo urbano ha sido de $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y a las urbanas de $51 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $75 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$. Se han identificado exclusivamente en el periodo Mayo - Septiembre. Este tipo de episodio se caracteriza por la ausencia de advección significativa de masas de aire a nivel sinóptico, el predominio en consecuencia de las circulaciones de viento a escala regional, los fenómenos convectivos de resuspensión de polvo terrestre por el intenso calentamiento de la superficie y una intensa actividad fotoquímica de la atmósfera que favorece la formación de compuestos secundarios como el O_3 y el sulfato particulado.

El estudio realizado con los datos del periodo 1996 - 2000 ha permitido extraer las siguientes conclusiones con respecto a los requerimientos de la Directiva 1999/30/CE:

- Ninguna estación con excepción de las de tipo rural (SAN PABLO y CAMPISÁBALOS) cumpliría los requisitos exigidos por la Directiva 1999/30/CE para 2010 o Fase II (valor límite anual de $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y un máximo de 7 superaciones al año del valor límite diario de $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$);

- De las 10 estaciones estudiadas, las 2 de fondo rural, la de fondo urbano y 3 urbanas cumplirían los requisitos para 2005 o Fase I referentes al valor límite anual ($40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) pero sólo las 2 de fondo rural y la de fondo urbano (SAN PABLO, CAMPISÁBALOS y CASA DE CAMPO) el referente al número anual de superaciones del valor límite diario de $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (máximo 35), en el caso de no contabilizar las producidas durante aportes de polvo Norteafricano. Dichas superaciones comprenden entre el 66 y el 100% de las totales correspondientes a estaciones rurales, un 39% de las registradas en la de fondo urbano, y entre el 17 y el 29% de las producidas en las estaciones urbanas.
- Al aplicar el factor de corrección propuesto de 1.3 a las series de datos obtenidas con equipos automáticos para su equivalencia con las obtenidas por un equipo de referencia, se obtiene como resultado que ninguna de las estaciones a las que se les ha aplicado, urbanas y de fondo urbano, cumpliría los valores límite establecidos ni en la Fase I ni en la Fase II de la Directiva 1999/30/CE.
- Los resultados demuestran que en el área metropolitana de Madrid, no existe equivalencia entre el valor límite anual de $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y el valor límite diario de $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ que no debe superarse en más de 35 días al año (Fase I). Para las estaciones urbanas estudiadas se obtiene que a un valor límite anual de $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ le corresponderían o bien 91 superaciones diarias del valor límite diario $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, o bien 35 superaciones diarias de un valor límite diario de $64 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$.

CAPÍTULO 5. - NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS PARTÍCULAS EN DISTINTOS RANGOS DE TAMAÑO EN MADRID

En este capítulo se presentan los resultados concernientes a niveles de concentración y composición química de distintos rangos de tamaño de partículas, obtenidos en un emplazamiento urbano (ESCUELAS AGUIRRE) y en otro suburbano (ALCOBENDAS) de Madrid, en el desarrollo de una fase experimental llevada a cabo entre los años 1999 y 2001.

Se describen en primer lugar, los niveles y patrones de evolución diaria y estacional de los niveles de concentración de las especies contaminantes gaseosas registradas en cada uno de los emplazamientos de medida, así como la dinámica atmosférica producida en la cuenca de Madrid durante los periodos de estudio. De este modo se ha podido valorar el grado de contaminación existente en dichos emplazamientos, así como las fuentes y procesos que intervienen en la emisión y formación de partículas en los mismos.

Posteriormente se presentan y analizan los valores diarios y medios de concentración de partículas obtenidos tanto con equipos manuales como con equipos automáticos. A partir de la intercomparación entre los valores simultáneos obtenidos con los distintos tipos de equipos, se han podido determinar factores de corrección de las series anuales de valores diarios de PM_{10} registrados con los equipos automáticos, para evaluar el cumplimiento de las exigencias derivadas de la Directiva 1999/30/CE.

Por último se muestran los resultados de composición química obtenidos para las fracciones PM_{10} y $PM_{2.5}$, haciendo especial hincapié en la formación de los principales compuestos inorgánicos secundarios.

5.1 EL EMPLAZAMIENTO URBANO DE ESCUELAS AGUIRRE. NIVELES DE CONTAMINACIÓN Y FACTORES DINÁMICOS.

A lo largo del periodo comprendido entre los días 30 de Junio de 1999 y 13 de Julio de 2000, se realizaron medidas de PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$ en un emplazamiento urbano de la ciudad de Madrid. Dicho emplazamiento ha estado situado junto a una de las estaciones automáticas de medida de la Red del Ayto. de Madrid. Concretamente la estación de ESCUELAS AGUIRRE, localizada en la confluencia de las calles Alcalá y O, Donnell en el centro de la capital. Pese a estar situada en las cercanías del Parque del Retiro, esta estación se encuentra bajo la influencia

directa del tráfico urbano y de numerosas instalaciones de combustión procedentes de los sectores comercial, institucional y residencial. Las características de calidad del aire en este emplazamiento vendrán dadas por los niveles registrados de contaminantes gaseosos y de material particulado. Como se verá más adelante también las peculiaridades de la dinámica atmosférica de esta región supondrán un factor a tener en cuenta en el análisis e interpretación de los resultados.

5.1.1 Niveles de contaminantes en el emplazamiento urbano.

Entre los años 1999 y 2000 las estaciones de la Red del Ayto. registraron un valor de concentración promedio total de $38 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$. En este periodo en la estación de ESCUELAS AGUIRRE se obtuvo con el equipo automático instalado en ella un valor medio anual de $41 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, el mismo en ambos años, ligeramente por encima de la media de la red. Por otro lado el valor límite diario de concentración de PM_{10} ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) fue superado durante 89 y 110 días en los años 1999 y 2000 respectivamente. Esto confirma la notable influencia de las fuentes locales de partículas en este entorno de medida. Esta estación no fue incluida en el estudio de las series anuales entre 1996 y 2000 expuesto en el Capítulo 4, dado que hasta 1998 en la misma se medían niveles de concentración de PST y no de PM_{10} . Según la clasificación del tipo de estaciones analizadas en Madrid realizada en dicho Capítulo 4, tanto los niveles medios anuales como el número anual de superaciones del valor límite diario corresponden a una **estación de tipo urbano con intensa influencia del tráfico rodado**. Comentar también que durante el año 2001 no se dispuso de la serie completa de datos diarios, ya que desde el mes de Agosto la estación dejó de estar operativa debido a la realización de obras en el recinto en que está ubicada.

Durante el periodo aproximado en el que se realizaron las medidas manuales de material particulado (Julio 1999 - Junio 2000) se registraron en esta estación valores medios del orden de $20 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$, $1.3 \text{ mgCO}/\text{m}^3$, $28 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ y $173 \mu\text{gNO}_x/\text{m}^3$. En ese mismo periodo la Red registró como promedio de todas sus estaciones valores de $23 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$, $1.1 \text{ mgCO}/\text{m}^3$, $27 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ y $157 \mu\text{gNO}_x/\text{m}^3$. La comparación indica que el emplazamiento de ESCUELAS AGUIRRE se encuentra bajo una fuerte influencia de los procesos de combustión, especialmente el tráfico. En la Figura 5.1 se ha representado para este periodo el patrón medio diario de evolución horaria de concentración de estas especies contaminantes, junto al de PM_{10} obtenido a partir de las medidas obtenidas con el equipo automático instalado en la estación. Dicho patrón se ha calculado para cada parámetro, promediando los valores de concentración a la misma hora para todos los días de cada mes.

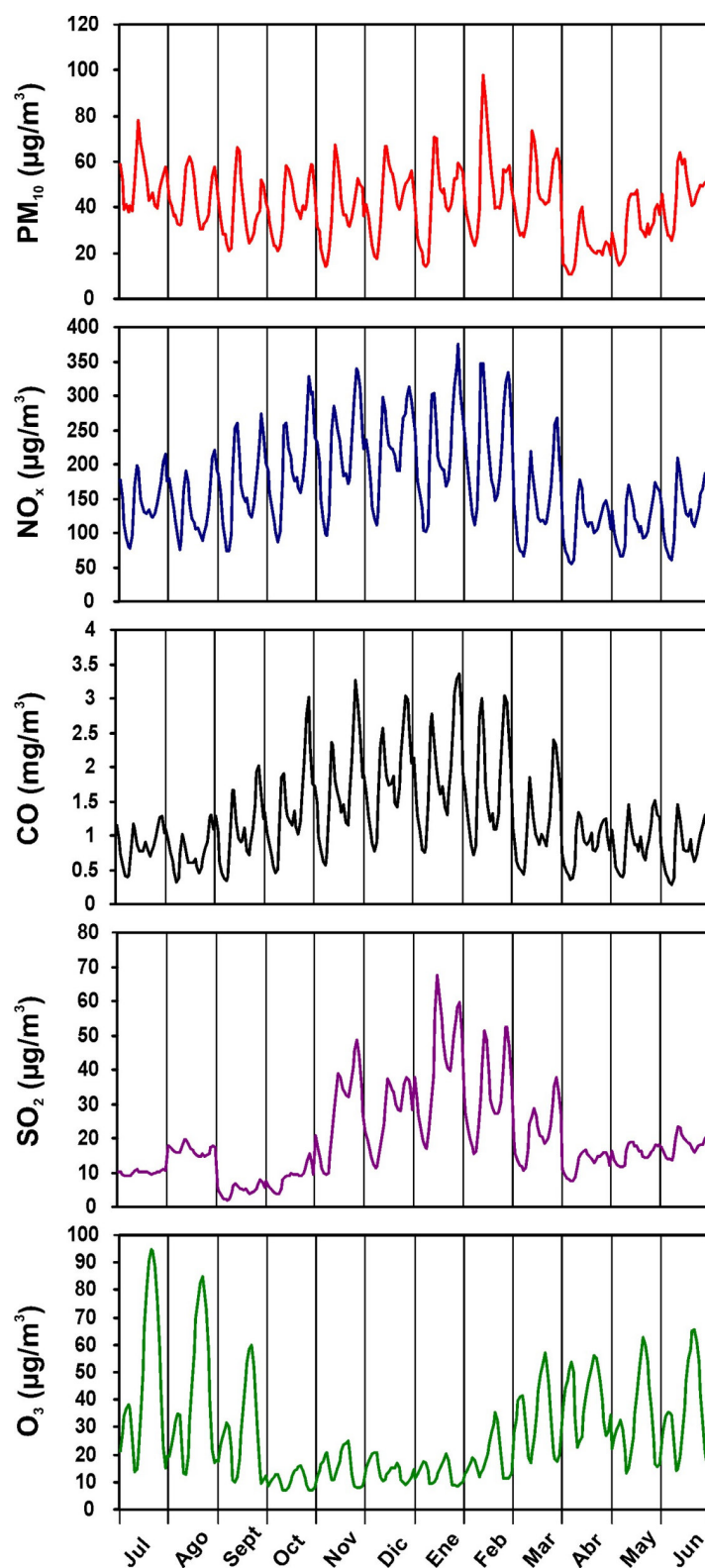


Figura 5.1. Evolución horaria (local) promedio de las distintas especies contaminantes registradas en la estación de ESCUELAS AGUIRRE, durante el periodo Julio 1999 - Junio 2000.

Con excepción del O_3 , los valores más altos de concentración de las especies contaminantes se produjeron en los meses de Enero y Febrero, ya que durante estos meses las emisiones procedentes de las fuentes locales suelen ser mayores y en general son más frecuentes los episodios de estancamiento atmosférico. Estacionalmente, las especies gaseosas NO_x , CO y SO_2 , trazadoras típicas del tráfico y de los procesos de combustión, registraron durante el periodo Otoño - Invierno sus valores más altos. Es notable el considerable aumento de las concentraciones de SO_2 entre los meses de Noviembre y Marzo, durante lo que constituye el periodo oficial de funcionamiento de las instalaciones de calefacción en Madrid.

Esto confirma que dichas instalaciones alimentadas por carbón y fuel-oil, han sido la principal fuente de SO_2 en el entorno de ESCUELAS AGUIRRE, registrándose un valor medio de fondo entre 10 y 15 $\mu gSO_2/m^3$ durante el resto del año. Por su parte tanto los NO_x como el CO, mostraron comportamientos parejos y típicos de los entornos urbanos, con valores máximos en Otoño e Invierno y mínimos en Verano (Julio y Agosto). El patrón diario ha presentado dos máximos relativos, entre las 08:00 y las 10:00 y entre las 19:00 y las 22:00 h (hora local), asociados a las horas de mayor flujo de tráfico en la ciudad. Dicha evolución diaria es también apreciable en los valores de PM_{10} , lo cual indica la fuerte asociación entre los niveles de concentración de partículas y las emisiones procedentes del tráfico.

El O_3 por su parte, ha registrado sus valores más altos en los meses de Primavera y fundamentalmente en los de Verano, con un máximo pronunciado entre las 14:00 y las 18:00 h (hora local). La explicación se encuentra en el ciclo diario de formación y eliminación de este compuesto gaseoso, en el que intervienen los óxidos de nitrógeno, distintos compuestos orgánicos y sobre todo la actividad fotoquímica de la atmósfera la cual es máxima en Verano y durante las horas centrales del día (Seinfeld y Pandis, 1998).

5.1.2 Dinámica atmosférica en el emplazamiento urbano.

Un análisis simplificado de la dinámica atmosférica en sus capas más superficiales, ha revelado algunas características importantes de la zona de estudio. En la Figura 5.2 se han representado las rosas de viento calculadas a partir de los datos horarios de dirección y velocidad de viento obtenidos en la estación meteorológica de INM - Retiro, entre Junio 1999 y Julio 2000. Se ha discriminado entre direcciones asociadas a velocidades de viento relativamente bajas (menores o iguales a 10 km/h) y a velocidades más altas (por encima de 10 km/h).

Dado que la estación de ESCUELAS AGUIRRE no disponía de sensores meteorológicos, se han utilizado los datos horarios de dirección y velocidad de viento de la estación de INM - Retiro, situada en el parque del mismo nombre a unos 800 m de la anterior.

Como puede apreciarse existen dos direcciones de viento preferentes, a lo largo del eje NE-SW. Son más apreciables para velocidades de viento más altas. Para velocidades de viento relativamente bajas se registran direcciones de viento de los sectores W - NW y ENE - SE, con una frecuencia inferior al 6%.

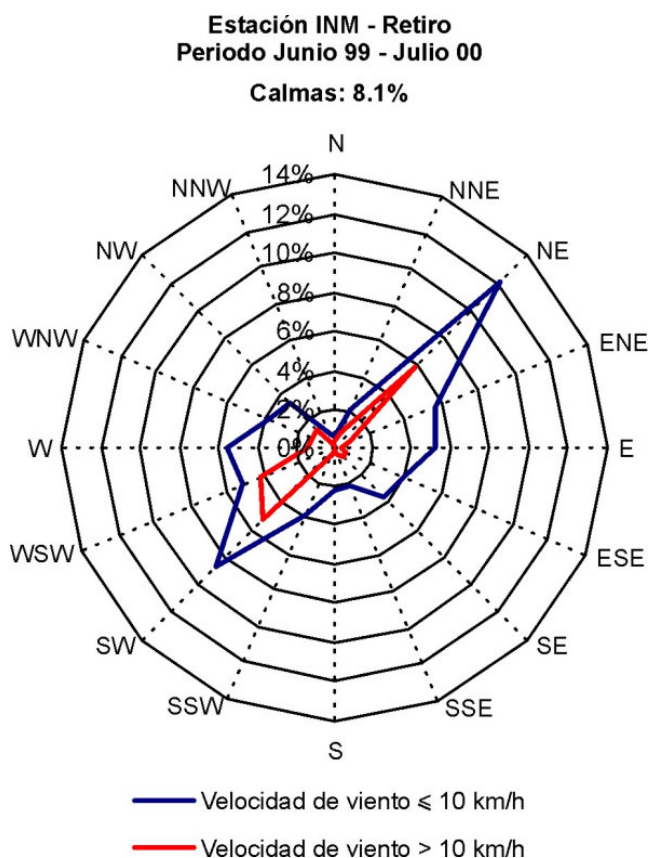


Figura 5.2. Rosas de viento calculadas a partir de los datos horarios de dirección y velocidad de viento, registrados en la estación meteorológica de INM - Retiro, durante el periodo Junio 1999 - Julio 2000.

Un análisis más detallado ha revelado que los 2 sectores de origen del viento preferentes, están asociados a distintos periodos del día (Figura 5.3a). Durante el periodo nocturno el sector de origen dominante es el NE - ENE, mientras que durante el diurno es el correspondiente al SW - WSW. Estos resultados reflejan el ciclo diario de viento típico de la cuenca aérea de Madrid, tal y como se describió en el apartado 4.4.3 del Capítulo 4. También se ha representado en la Figura 5.3, la evolución horaria o patrón medio diario de la dirección y

velocidad de viento registrados en esta estación, a lo largo de los meses que han comprendido el periodo de estudio (Figura 5.3b). Las direcciones de viento se han obtenido a partir del cálculo de las medias vectoriales de todos los datos de cada mes, correspondientes a cada hora del día.

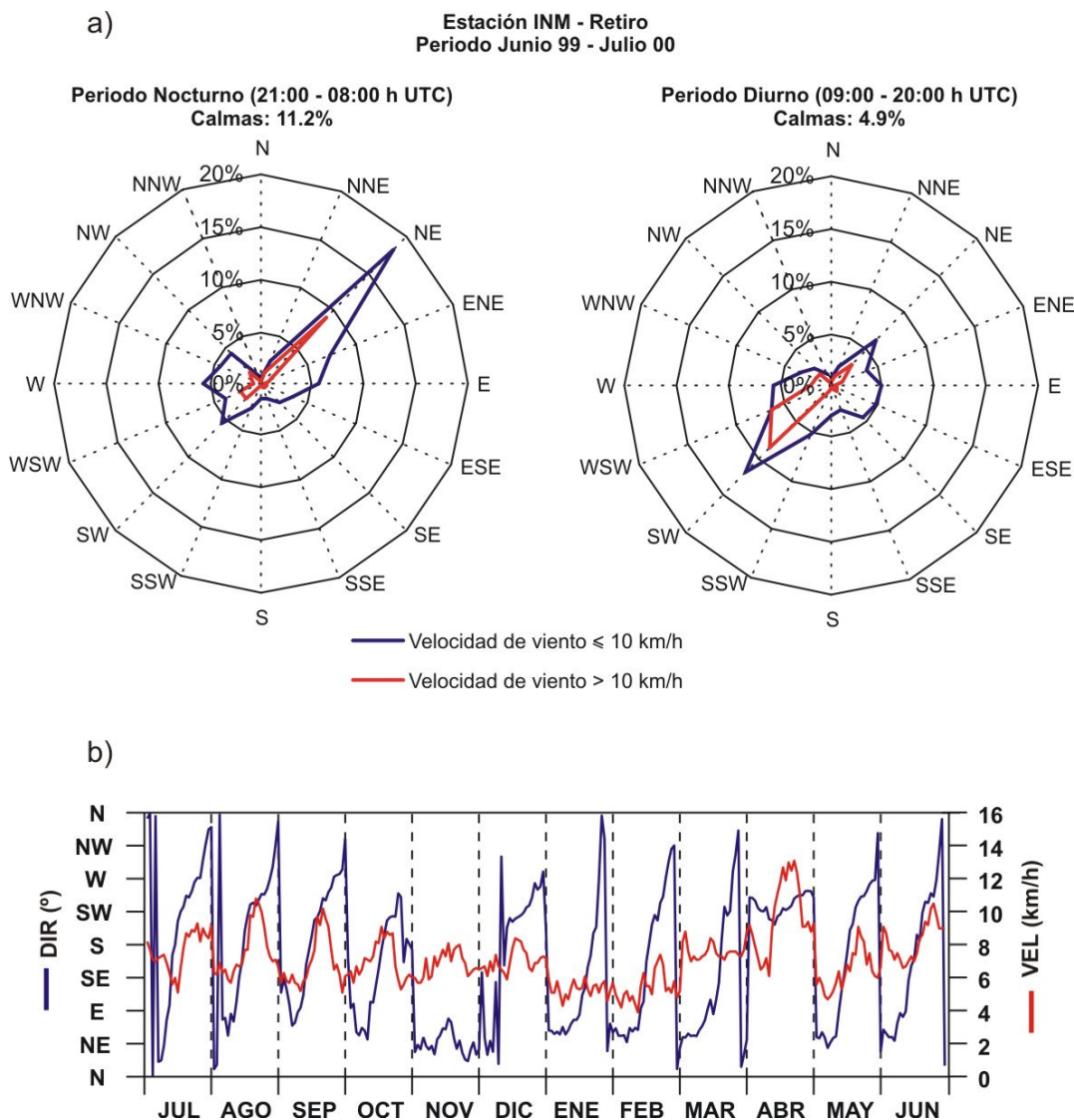


Figura 5.3. Rosas de viento en los periodos nocturno y diurno (a) y evolución horaria promedio de la dirección y velocidad de viento (b) calculadas a partir de los datos horarios (UTC) de dirección y velocidad de viento, registrados en la estación meteorológica de INM - Retiro, durante el periodo Julio 1999 - Junio 2000.

Especialmente en los meses de Julio a Septiembre y de Mayo a Junio, es apreciable el desarrollo de un ciclo en el que la dirección del viento gira a lo largo del día en sentido horario. En estos meses es de destacar cómo a lo largo de varias horas después del mediodía, la dirección del viento permanece en torno al sector SW, precisamente cuando la velocidad de viento alcanza su valor máximo diario. En el periodo de Invierno comprendido entre Enero y Marzo,

también es posible apreciar la formación de este ciclo, aunque en este caso cobra más importancia la dirección del sector NE desde la medianoche hasta bien entrada la mañana. En este periodo el efecto de canalización a lo largo de la cuenca del Henares es más relevante que el de calentamiento de las laderas de la Sierra de Guadarrama, que genera el flujo del SW. En meses determinados como Noviembre y Abril, la dirección de viento ha permanecido fija a lo largo del día, debido a que el viento sinóptico asociado al paso de frentes se ha superpuesto al ciclo local.

5.1.3 Niveles de concentración de partículas en el emplazamiento urbano.

A continuación se han presentado los niveles medios anuales de concentración de partículas en las distintas fracciones de tamaño (PST, PM₁₀, PM_{2.5}) registrados con los equipos manuales y con el automático de PM₁₀ en la estación de ESCUELAS AGUIRRE durante el periodo 30 de Junio de 1999 a 13 de Julio de 2000. La Tabla 5.1 resume los principales resultados obtenidos con los diferentes equipos.

Con respecto a las muestras obtenidas con los equipos manuales, se han obtenido unos niveles medios de concentración de 86.4 µgPST/m³, 45.6 µgPM₁₀/m³ y 35.4 µgPM_{2.5}/m³. El número de muestras totales válidas recogidas ha sido de 111, 105 y 99, respectivamente. De este conjunto, un número de 67 muestras de PM₁₀ y de 38 de PM_{2.5}, fueron seleccionadas a razón de aproximadamente 2 de PM₁₀ y 1 de PM_{2.5} por semana, para su posterior análisis químico.

El equipo automático de microbalanza oscilante, equipo TEOM de ahora en adelante, para la medida de PM₁₀ instalado en la estación de ESCUELAS AGUIRRE, registró un valor promedio de 42.7 µgPM₁₀/m³, durante los 105 días en que se han efectuado muestreos manuales. Este valor ha resultado ser un 6.4% más bajo que el obtenido con dichos muestreos.

Sin embargo el promedio obtenido a partir de la serie de todos los valores medios diarios en el periodo comprendido entre los días 30 de Junio de 1999 a 13 de Julio de 2000, 376 de 380 días posibles, ha resultado ser de 40.8 µgPM₁₀/m³. Este dato es inferior en un 10.5% al obtenido con los muestreos manuales, 45.6 µgPM₁₀/m³, lo cual puede atribuirse al hecho de que no se ha muestreado durante fines de semana y al efecto de subestimación del equipo TEOM por el hecho de calefactar el conducto de entrada del aire. Esta característica de funcionamiento del equipo TEOM y su influencia en los datos de concentración que proporciona por volatilización de compuestos particulados volátiles, se ha comentado en el apartado 3.2.1 del Capítulo 3.

Para determinar un factor de corrección para los datos del equipo TEOM, se ha llevado a cabo un análisis de intercomparación entre los valores de concentración de PM_{10} obtenidos con el equipo manual (captador de alto volumen con cabezal de PM_{10} DIGITEL, de ahora en adelante equipo DIGITEL) y los correspondientes obtenidos con el automático TEOM,. Este análisis se ha realizado de acuerdo a la metodología propuesta por el EC Working Group on Particulate Matter (European Commission, 2002) tal y como se ha expuesto en el apartado 3.2.2 del Capítulo 3.

Tabla 5.1. Niveles medios, desviación estándar y rangos de concentración de PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$ en $\mu g/m^3$ registrados en ESCUELAS AGUIRRE con los equipos manuales durante el periodo 30 Junio 1999 - 13 Julio 2000. Entre paréntesis se indica el número de muestras utilizadas.

	Equipos manuales - Captadores de alto volumen (CAV)		
	PST	PM_{10}	$PM_{2.5}$
Media	86.4 (111)	45.6 (105)	35.4 (99)
Desviación Estándar	30.9	18.6	14.4
Rango de valores	35.1 - 175.5	17.8 - 112.9	11.9 - 80.6

Pese a que el equipo DIGITEL no es un equipo de referencia según la Norma UNE-EN 12341 para la medida de PM_{10} , tal y como se comentó en el apartado 3.1.2 del Capítulo 3, hay trabajos que han demostrado la equivalencia en las medidas de PM_{10} entre este equipo y uno de referencia según dicha Norma (UMEG, 1999). En ESCUELAS AGUIRRE se realizaron una serie de medidas simultáneas de PM_{10} entre el equipo DIGITEL y un equipo de referencia Graseby-Andersen entre los meses de Agosto y Septiembre de 1999. Aunque el número de medidas no fue muy elevado, un total de 22, puede apreciarse la excelente correlación existente entre las mismas (Figura 5.4). La relación lineal ha resultado ser estadísticamente significativa para un nivel de confianza del 99%, siendo el coeficiente de determinación R^2 muy elevado, 0.94, y los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen son muy próximos a 1 y a 0 respectivamente. Esto indica que los valores de concentración de PM_{10} obtenidos con ambos equipos son prácticamente equivalentes, confirmando los resultados obtenidos en otros trabajos.

Por ello los valores de concentración de PM_{10} obtenidos con el equipo DIGITEL han sido considerados adecuados para el estudio de intercomparación con el equipo automático TEOM.

Como resultado de este análisis de intercomparación entre los valores de concentración de PM_{10} obtenidos simultáneamente con los equipos manual y automático entre los días 30 de Junio de 1999 a 13 de Julio de 2000, se han podido determinar 2 factores de corrección distintos para diferentes épocas del año (Tabla 5.2). Durante el periodo de Primavera - Verano se ha obtenido un factor de corrección de 0.99, mientras que para el de Otoño - Invierno el factor

obtenido ha sido de 1.19. La Figura 5.5 muestra la recta de ajuste lineal entre los valores obtenidos con el equipo manual y los simultáneos obtenidos con el equipo TEOM corregidos con los factores estimados. El análisis de la varianza ha estimado que la relación entre los pares de datos es estadísticamente significativa, para un nivel de confianza del 99%. Puede apreciarse como la correlación entre ambos grupos de datos, teniendo en cuenta además el alto número de valores 105, es bastante elevada.

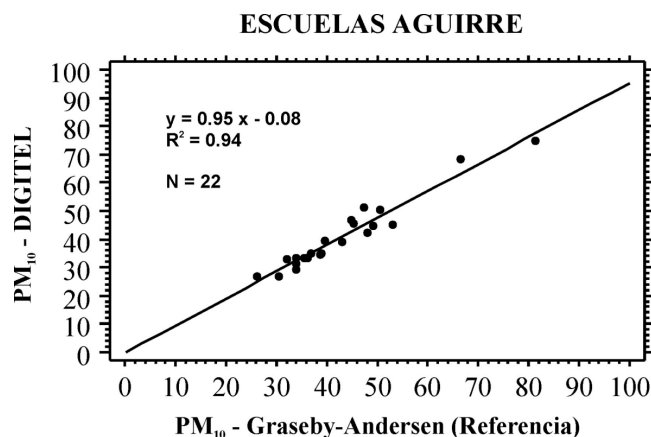


Figura 5.4. Regresión lineal entre valores simultáneos de PM₁₀ obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE con equipos manuales Graseby-Andersen de referencia y DIGITEL.

Tabla 5.2. Niveles medios de PM₁₀ registrados con el equipo manual y con el equipo automático TEOM tanto en los mismos días de muestreo como durante todo el periodo de medida, incluyéndose los valores corregidos con los factores obtenidos. Se ha discriminado entre el periodo de Primavera - Verano y el de Otoño - Invierno.

	PM ₁₀ manual	PM ₁₀ - TEOM simultáneo	PM ₁₀ - TEOM 30Jun99-13Jul00	PM ₁₀ - TEOM simultáneo corregido *	PM ₁₀ - TEOM 30Jun99-13Jul00 corregido *
Periodo total	45.6	42.7	40.8	46.1	44.6
Primavera - Verano	40.7	41.7	38.3	41.3	37.9
Otoño - Invierno	51.7	43.9	46.3	52.2	51.8

* Factor corrección periodo **Primavera - Verano - 0.99**

Factor corrección periodo **Otoño - Invierno - 1.19**

La serie de valores medios diarios entre los días 30 de Junio de 1999 a 13 de Julio de 2000 una vez corregidos con estos factores, han generado un valor promedio de 44.6 µgPM₁₀/m³, muy próximo al de 45.6 µgPM₁₀/m³ obtenido con los muestreos gravimétricos.

Esto indica por un lado que el muestreo realizado ha resultado ser representativo de todo el periodo comprendido y por otro que el factor de corrección de 1.3 para el equipo TEOM propuesto por defecto (European Commission, 2002) resultaría ser demasiado alto para el caso de Madrid, a tenor de los resultados obtenidos en el entorno urbano de ESCUELAS AGUIRRE.

El hecho de que se haya producido una variación estacional en la diferencia entre los valores obtenidos por el equipo TEOM en comparación con el equipo manual podría atribuirse a las altas temperaturas registradas en Madrid durante el Verano (Alonso et al., 2001). Estas condiciones ambientales pueden ocasionar que gran parte de los compuestos volátiles, orgánicos e inorgánicos, se encuentren en la atmósfera en estado gaseoso y no de partícula. Por ello no existiría la posibilidad de que se produjera un proceso de volatilización de material particulado en el TEOM al calentar el aire muestreado en el conducto de entrada, que generase una infravaloración con respecto a la concentración obtenida con el método gravimétrico. De ahí que el factor de corrección obtenido en el periodo de Primavera - Verano, 0.99, sea muy próximo a la unidad. Sin embargo en el periodo de Otoño - Invierno, cuando las temperaturas medias son más bajas es más probable la existencia en forma de partículas de los compuestos volátiles, con lo que sería posible que se produjera una infravaloración en las medidas del equipo TEOM. De ahí que el factor de corrección obtenido para esta época sea de 1.19.

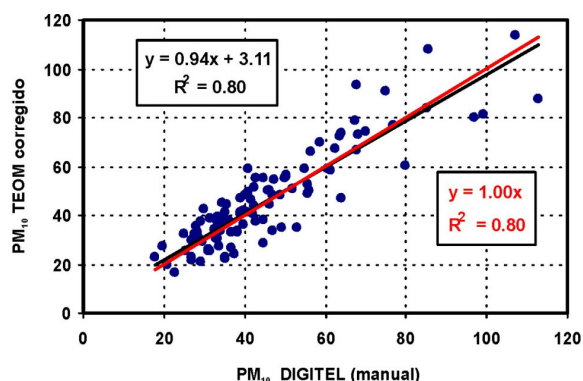


Figura 5.5. Regresión lineal entre los valores de PM₁₀ obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE con el equipo DIGITEL, y los registrados simultáneamente con el equipo TEOM una vez corregidos.

Por otro lado se han podido realizar estimaciones de las relaciones existentes entre los distintos rangos granulométricos de partículas muestreados. En la Tabla 5.3 se han representado los valores de las relaciones o ratios PM₁₀/PST y PM_{2.5}/PM₁₀ obtenidos para muestras realizadas en días simultáneos, promediados estacionalmente y para todo el periodo de medida.

El contenido de PM₁₀ en PST ha resultado ser de poco más de la mitad, PM₁₀/PST = 0.54, durante todo el periodo de medida y no ha presentado una variabilidad estacional evidente, variando entre 0.51 y 0.59 entre los meses de Primavera - Verano y los de Otoño - Invierno (Tabla 5.3). Considerando que en la Directiva 1999/30/CE se propone considerar por defecto una relación PM₁₀/PST de 0.8, mientras que en las estaciones de SAN PABLO y CAMPISÁBALOS se ha obtenido un valor aproximado de 0.7 (Querol et al., 2003), el valor tan

bajo obtenido en comparación indica que los muestreos se han realizado muy cerca de las fuentes de partículas, en este caso el tráfico rodado principalmente. Por ello no da tiempo a que las partículas de mayor tamaño y menor tiempo de residencia en la atmósfera, se depositen antes de ser muestreadas. En un emplazamiento similar en la ciudad de Huelva, Querol et al., (2002a) han obtenido un ratio PM_{10}/PST incluso inferior (0.4). Simpson (1992) obtuvo una relación prácticamente constante a lo largo del año de 0.4 - 0.5 en Brisbane, Australia. Sin embargo valores más altos, 0.75 y 0.7, han sido obtenidos por Monn et al. (1995) o por Ning et al. (1996) en estudios realizados en ciudades de Suiza y China respectivamente.

Tabla 5.3. Valores medios estacionales de los ratios PM_{10}/PST y $PM_{2.5}/PM_{10}$ y de concentración de PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$. Entre paréntesis se indica el número de muestras, simultáneas para el cálculo de los ratios, utilizadas en cada caso.

	PM_{10}/PST	$PM_{2.5}/PM_{10}$	PST ($\mu g/m^3$)	PM_{10} ($\mu g/m^3$)	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)
Verano	0.51 (39)	0.73 (26)	84.6 (42)	42.1 (43)	30.2 (34)
Otoño	0.59 (31)	0.86 (26)	82.0 (37)	46.7 (31)	39.5 (32)
Invierno	0.54 (12)	0.82 (12)	109.4 (13)	63.1 (12)	48.2 (13)
Primavera	0.51 (19)	0.74 (19)	83.3 (19)	40.9 (19)	29.2 (20)
Periodo total	0.54 (101)	0.79 (83)	86.4 (111)	45.6 (105)	35.4 (99)

En cuanto a la relación o ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$ correspondiente al periodo completo de medida, 0.79, ha resultado estar en el rango de los obtenidos en entornos altamente influenciados por emisiones de tráfico y/o industriales (Querol et al., 2001b, 2003; Marcazzan et al., 2001; Viana et al., 2003) por lo que es normal que el contenido de partículas finas en la fracción de tamaño PM_{10} sea relativamente alto en este tipo de entornos. En este caso sí se ha observado una variación estacional con valores en torno a 0.74 en Primavera y Verano y más altos en Otoño e Invierno, 0.86 y 0.82 respectivamente. Esto corrobora la fuerte influencia de las fuentes antropogénicas en la ciudad de Madrid en este periodo en el que se producen con frecuencia los episodios típicos de estancamiento atmosférico descritos en el Capítulo 4.

En la Figura 5.6 se han representado las series completas de valores de concentración de PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidas en ESCUELAS AGUIRRE con los equipos manuales. En cuanto a las tendencias estacionales, parece que es durante los periodos de Otoño - Invierno cuando se han registrado en promedio los mayores valores de concentración, tal y como se indica en los valores medios estacionales obtenidos (Tabla 5.3). Durante esta época es cuando se han producido una serie de episodios de carácter antropogénico con niveles diarios de concentración por encima de 150, 100 y 65 $\mu g/m^3$ de PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$ respectivamente. Durante el periodo de muestreo se alcanzaron valores diarios máximos de concentración de 113 $\mu gPM_{10}/m^3$ y de 81 $\mu gPM_{2.5}/m^3$, ambos correspondientes a episodios antropogénicos de Invierno asociados a

situaciones de estancamiento atmosférico. En ambos episodios producidos en los meses de Diciembre de 1999 y Enero de 2000, se registraron valores de PST por encima de $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

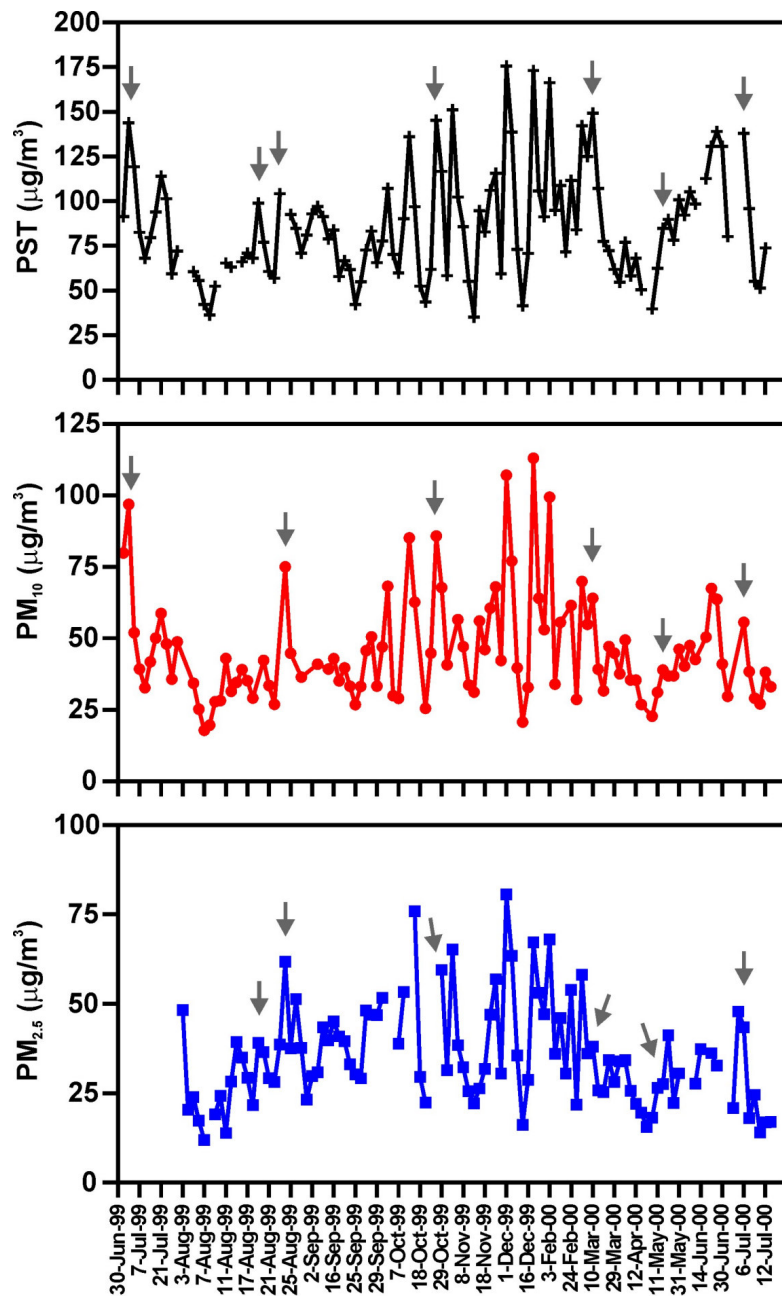


Figura 5.6. Series de valores diarios de concentración de PST, PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE, en el periodo 30-Junio-1999 a 13-Julio-2000. Las flechas grises indican los episodios de intrusión de polvo Norteafricano, identificados durante los muestreos.

Sin embargo el impacto que los episodios de intrusión de polvo Africano, han tenido en los valores de concentración obtenidos ha resultado ser notable. En la Figura 5.6 se han indicado con flechas grises todos los episodios de intrusión detectados durante el periodo de muestreo

(Tabla III-I del Apéndice III). Estos aportes externos unidos a unos menores niveles medios de precipitación y a un aumento de la resuspensión de polvo terrestre, pueden explicar que los niveles medios de partículas registrados en el periodo de Verano sean más altos que los correspondientes a Primavera e incluso superiores a los de Otoño en el caso de las PST (Tabla 5.3).

5.2 EL EMPLAZAMIENTO SUBURBANO DE ALCOBENDAS. NIVELES DE CONTAMINACIÓN Y FACTORES DINÁMICOS.

En este caso se eligió como emplazamiento de medida el de la estación automática de ALCOBENDAS, perteneciente a la Red de medida de la CAM. El término municipal de Alcobendas tiene una superficie de 4500 Ha de las cuales 232 corresponden a zonas industriales y está situado a 13 km al Norte de Madrid capital.

Esta estación está ubicada en la linde del parque de Andalucía, rodeado por una zona residencial en una avenida de tráfico escaso y ligero en el perímetro del casco urbano de Alcobendas. Hay que hacer notar que más allá del parque se encuentra ubicado el polígono industrial de Alcobendas, aunque la mayoría de las empresas residentes en el mismo están dedicadas al sector servicios. Por todo ello la estación de ALCOBENDAS está considerada de **fondo urbano**. En este emplazamiento se efectuaron medidas de partículas en distintos rangos de tamaños y con equipos tanto manuales como automáticos a lo largo del año 2001. Durante este año y para complementar los resultados obtenidos en el periodo 1996 - 2000, también se realizó un análisis para determinar la frecuencia del origen de las masas de aire que a nivel sinóptico han afectado a la cuenca aérea de Madrid, y para identificar las situaciones episódicas de altos niveles de partículas producidas.

5.2.1 Niveles de contaminantes y dinámica atmosférica en el emplazamiento suburbano.

En la estación automática de medida de ALCOBENDAS se han obtenido en continuo y por medio de técnicas analíticas normalizadas los niveles horarios de concentración de distintas especies contaminantes gaseosas (NO_2 , NO , SO_2 , O_3 y CO). Durante el año 2001 la cobertura anual de datos medios diarios ha sido superior al 92% para todos ellos.

Los niveles medios anuales de las especies contaminantes registradas en ese año, indican una influencia moderada de tráfico, $65 \mu\text{gNO}_x/\text{m}^3$ y $0.8 \text{ mgCO}/\text{m}^3$, alta de actividad fotoquímica atmosférica, $42 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$, sobre todo en los meses de Verano y muy baja de

instalaciones de combustión de combustibles fósiles, $7 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$. Estos valores son del mismo orden que los registrados durante el año anterior ($33 \mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$, $7 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$), lo que indica que no habido cambios significativos en las fuentes de contaminantes que han afectado a este emplazamiento.

Merece la pena destacar que estos valores medios presentan contrastes acusados con respecto a los obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE, puesto que todas las especies analizadas han registrado valores medios de concentración inferiores, entre un 20 y un 66% según el contaminante, con excepción del O_3 .

En la Figura 5.7 se ha representado la evolución mensual de los niveles medios horarios de NO y O_3 , así como los de dirección y velocidad de viento, registrados en las estaciones de ALCOBENDAS e INM - Barajas respectivamente durante 2001. El patrón que han seguido los niveles de NO ha presentado un máximo a primera hora de la mañana y otro por la tarde coincidente con los periodos de mayor intensidad de tráfico. En general el máximo matutino ha sido más alto que el vespertino, excepto durante el mes de Diciembre en el que las condiciones de estabilidad atmosférica fueron muy fuertes. En los meses de Enero, Febrero y en el periodo Octubre - Diciembre el máximo vespertino alcanzó niveles más altos que en el resto de los meses del año. Sin embargo, los niveles alcanzados en estos máximos con excepción de los producidos durante Diciembre, han sido sensiblemente más bajos que los registrados en ESCUELAS AGUIRRE (Figura 5.1).

Por su parte el O_3 ha presentado durante el periodo Abril - Septiembre un acusado máximo en los niveles de concentración a mediodía coincidente con un descenso de los de NO , que prácticamente se reducen al mínimo. Esto es debido a la mayor capacidad de reacción fotoquímica de la atmósfera por los mayores niveles de radiación solar incidente que se registran en superficie. Este compuesto gaseoso de naturaleza secundaria, ha resultado ser un 34% más alto en este emplazamiento suburbano con respecto al urbano en el que las emisiones de los compuestos precursores han sido sensiblemente más altas.

El origen de la diferencia de niveles medios de O_3 entre ALCOBENDAS y ESCUELAS AGUIRRE está asociado por un lado a que las mayores emisiones de NO producidas en el área metropolitana de Madrid capital a lo largo del día reaccionan con el O_3 a través de la reacción:



impidiendo de este modo el que se generen niveles elevados de concentración del mismo.

Por otro lado se produce un efecto de transporte relacionado con el flujo de viento del S - SW en las horas centrales del día, asociado al ciclo típico de viento local que se produce en la cuenca aérea de Madrid, el cual ha sido descrito en el apartado 4.4.3 del Capítulo 4 referido a los episodios regionales. Dicho flujo impide la acumulación de una parte de los precursores en su área de emisión y en consecuencia la formación de elevadas concentraciones del O_3 en el exterior de la propia ciudad. De este modo se han podido medir altos niveles de este contaminante fotoquímico en las zonas del NE de la región tal y como se ha expuesto en Plaza (1997) y en Plaza et al. (1997, 1999).

En la Figura 5.7 es posible apreciar como en promedio, el ciclo de viento se ha producido con mayor claridad entre los meses de Mayo a Septiembre precisamente cuando los niveles de O_3 han sido más elevados. Esto revela un alto grado de actividad fotoquímica en la cuenca de Madrid en el periodo de Verano, más evidente en el exterior del área metropolitana de Madrid capital.

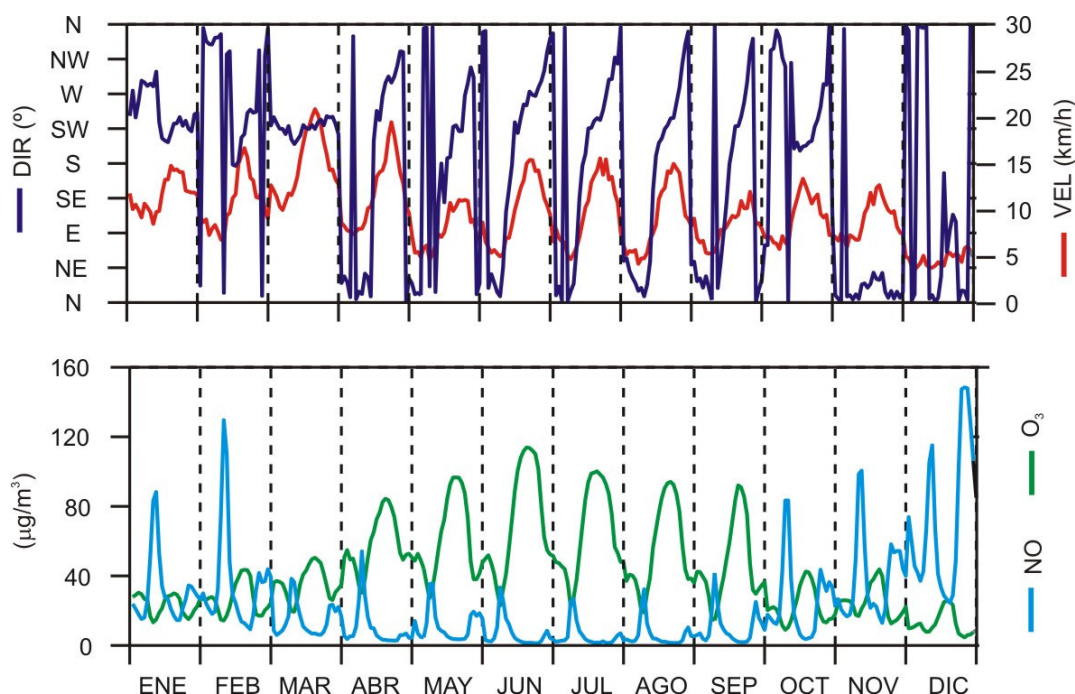


Figura 5.7. Evolución horaria promedio de la dirección y velocidad de viento registrada en la estación de INM - Barajas y de los datos de concentración de NO y O_3 obtenidos en ALCOBENDAS, durante el periodo Enero - Diciembre 2001.

En la Figura 5.8 se han representado las rosas de viento para el periodo completo de medida y también para los periodos nocturno y diurno por separado, a partir de los datos de la estación de INM - Barajas del año 2001. Se aprecian dos sectores de origen de las direcciones de viento predominantes. Por un lado el sector de origen NNW - N y por otro el SW. El primero

de ellos parece tener lugar con velocidades de viento asociadas relativamente bajas (≤ 10 km/h) y durante el periodo nocturno, mientras que el segundo tiene lugar preferentemente durante el periodo diurno y con una velocidad de viento superior a 10 km/h.

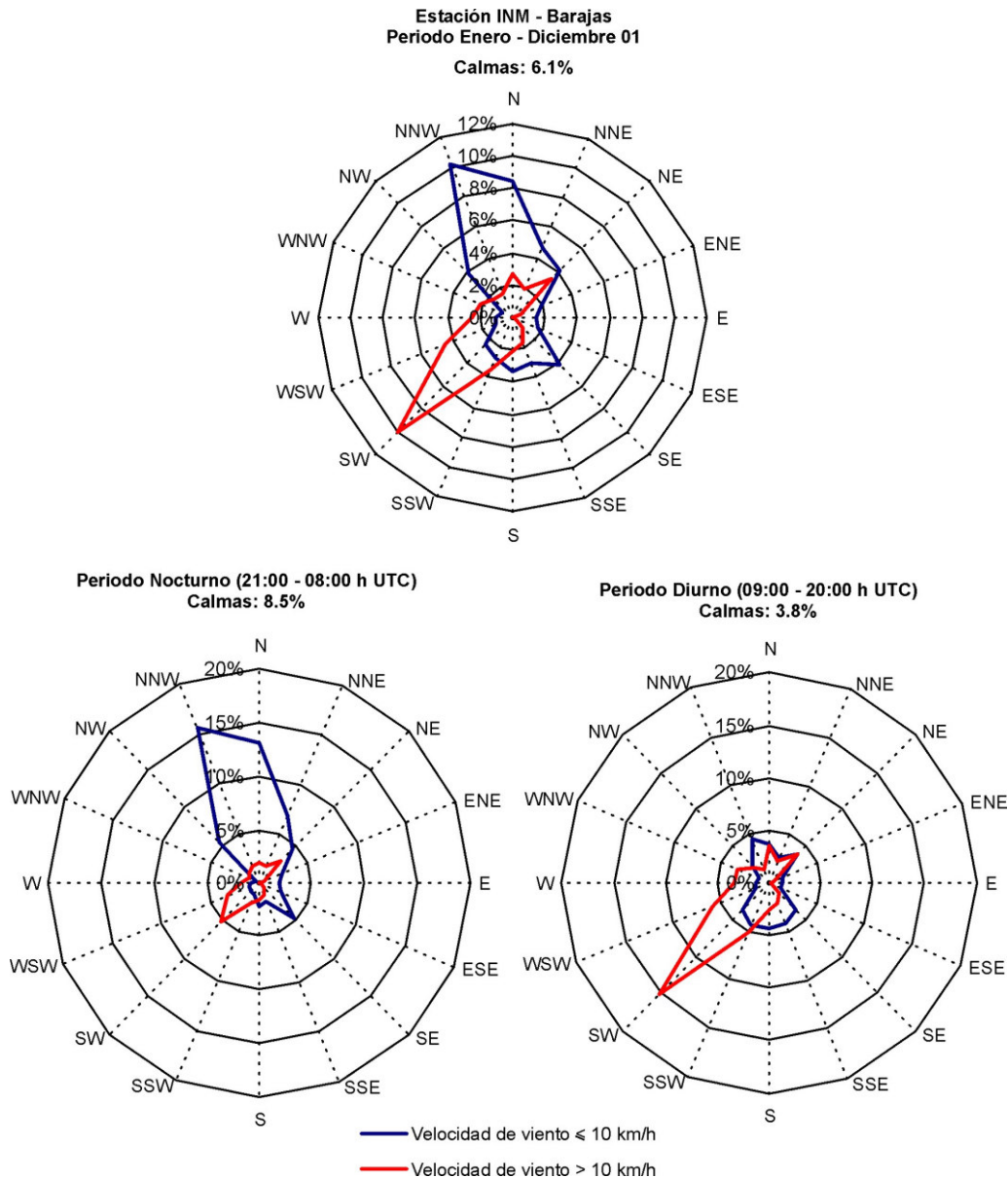


Figura 5.8. Rosas de viento calculadas a partir de los datos horarios de dirección y velocidad de viento, registrados en la estación meteorológica de INM - Barajas, entre Enero y Diciembre de 2001.

En comparación con los datos de la estación de INM - Retiro relativos a las medidas realizadas en ESCUELAS AGUIRRE, en la que durante el periodo nocturno eran más frecuentes las direcciones de viento del sector NE asociadas a un efecto de canalización en la cuenca del Henares, en la estación de Barajas tal efecto parece no producirse y cobran más

importancia las velocidades del N y NW. Ello podría asociarse quizás a un efecto de canalización en la cuenca del Jarama o bien a flujos de viento de ladera (catabáticos) procedentes de la Sierra de Guadarrama.

En esencia y a efectos de dispersión del penacho urbano de Madrid, la Figura 5.8 revela que en el periodo diurno y cuando las velocidades de viento son relativamente elevadas, lo cual asegura un transporte eficaz del mismo, la dirección de viento preferente ha sido del SW.

5.2.2 Niveles de concentración de partículas en el emplazamiento suburbano.

Durante el periodo de estudio, 08 de Enero a 27 de Diciembre de 2001, se efectuaron en este emplazamiento medidas de PM_{10} con un equipo manual Graseby - Andersen considerado de referencia según la Norma UNE-EN12341. Para el muestreo de $PM_{2.5}$ se utilizó un captador de alto volumen MCV equipado con un cabezal de corte de $2.5 \mu m$ DIGITEL. Semanalmente se tomaron 3 muestras diarias de 24 h de PM_{10} y 2 de $PM_{2.5}$ en días móviles consecutivos, de tal modo que durante el año 2001 se ha dispuesto respectivamente de un total de 111 y 58 muestras válidas. Esto ha supuesto una disponibilidad de datos sobre el muestreo planeado (135/365 y 90/365) del 82% y el 64% respectivamente. Numeroso fallos producidos en el funcionamiento del captador de alto volumen para la medida de $PM_{2.5}$, han ocasionado que el número total de muestras obtenido para esta fracción de tamaño haya sido como en el caso de ESCUELAS AGUIRRE, relativamente bajo. De este conjunto de muestras, fueron seleccionados para su posterior análisis químico 84 filtros de PM_{10} y 34 de $PM_{2.5}$ en total, a razón de 2 filtros de PM_{10} y 1 de $PM_{2.5}$ por semana.

Los equipos automáticos utilizados han sido un espectrómetro láser GRIMM 1107, de ahora en adelante equipo GRIMM, con el que se obtuvieron medidas horarias de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 y el equipo de medida de PM_{10} propio de la estación, el cual era del tipo atenuación de la radiación Beta, de ahora en adelante equipo BETA.

El equipo GRIMM, estuvo en funcionamiento el 96% de los días del año. Se vio afectado por diversos cortes de luz de la estación que agotaron su batería, por lo que permaneció inactivo durante algunos periodos de tiempo. Por su parte el equipo BETA estuvo en funcionamiento el 93% de los días del año.

A continuación se presentan los niveles medios anuales de partículas en las fracciones PM_{10} y $PM_{2.5}$ registrados con los equipos manuales y los automáticos en la estación de ALCOBENDAS durante el año 2001.

- 33.8 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 27.0 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ mediante medidas con los equipos manuales.
- 29.5 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 16.1 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 13.5 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ mediante medidas automáticas en tiempo real con el equipo GRIMM.
- 20.3 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ mediante medidas automáticas en tiempo real con el equipo BETA.

Como puede verse los equipos automáticos han infravalorado claramente los valores de concentración de PM_{10} , con respecto al equipo manual de referencia. Por ello se ha llevado a cabo también un análisis de intercomparación entre los valores de concentración obtenidos con los equipos manuales y los correspondientes obtenidos con los automáticos, para determinar factores de corrección de acuerdo a los criterios elaborados por el EC Working Group on Particulate Matter (European Commission, 2002).

En el caso del equipo GRIMM se ha derivado un factor de corrección de 1.12 para los valores de PM_{10} y un factor de 1.3 para los valores de $\text{PM}_{2.5}$. Puesto que en el caso del PM_1 no se han efectuado muestreos manuales para realizar una intercomparación, se ha utilizado como factor de corrección el mismo que para $\text{PM}_{2.5}$ puesto que el contenido de PM_1 en $\text{PM}_{2.5}$ ha resultado ser prácticamente constante a lo largo del año. En este caso no se han detectado variaciones estacionales en la infravaloración de las concentraciones, como ocurrió en el caso del equipo TEOM en ESCUELAS AGUIRRE. Esto es debido a que el equipo GRIMM no calienta el conducto de entrada del aire a altas temperaturas, como hace el TEOM.

En la Figura 5.9 se han representado los datos de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ diarios obtenidos con los equipos manuales frente a los datos simultáneos corregidos obtenidos con el equipo GRIMM. En ambos casos la relación lineal ha sido estadísticamente significativas para un nivel de confianza del 99%. Puede apreciarse que la dispersión de los pares de datos a la recta de ajuste lineal es mayor en el caso del $\text{PM}_{2.5}$. Ello refleja la dificultad de medir concentraciones de partículas tan pequeñas. Además al no existir de momento un equipo manual de referencia, es posible que el utilizado en este caso no haya proporcionado valores suficientemente adecuados como para realizar una intercomparación con un equipo automático.

Los valores medios anuales obtenidos a partir de los datos corregidos del equipo GRIMM han resultado ser de 33.1 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 21.0 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 17.6 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$, para una disponibilidad de datos anual del 96% (351 datos diarios válidos sobre 365 posibles).

Los niveles de concentración de PM_{10} obtenidos por ambos sistemas de medida han sido prácticamente equivalentes, 33.8 frente a 33.1 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, lo que confirma la representatividad del muestreo realizado a lo largo del año 2001 con el equipo manual. Así las 111 muestras se

han distribuido homogéneamente del siguiente modo, 27, 25, 28 y 30 respectivamente en los meses de Invierno, Primavera, Verano y Otoño.

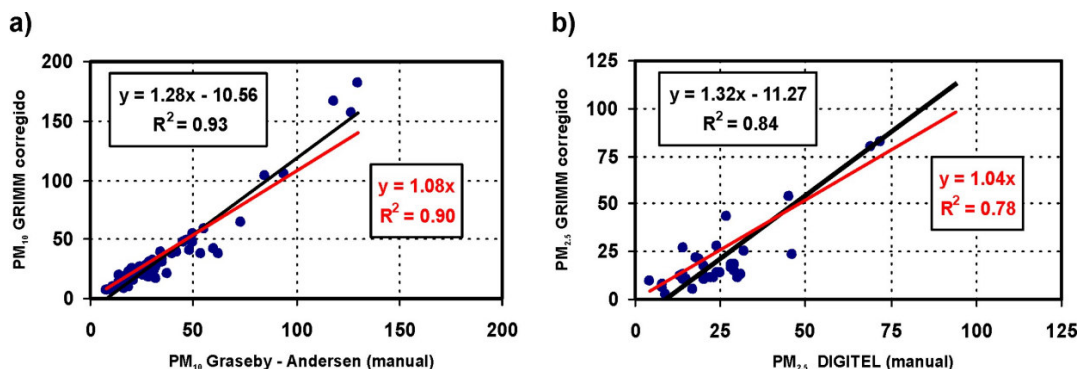


Figura 5.9. Regresión lineal entre los valores de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidos en ALCOBENDAS con los equipos manuales, y los registrados simultáneamente con el equipo GRIMM una vez corregidos.

En el caso de la fracción $PM_{2.5}$ no ha ocurrido lo mismo. La media anual obtenida con el equipo manual ha sido más alta que la proporcionada por el automático, 27.0 frente a 21.0 $\mu gPM_{2.5}/m^3$. Sin embargo al calcular la media de los valores corregidos del equipo GRIMM durante los días concretos de muestreo manual, se ha obtenido el mismo valor de 27 $\mu gPM_{2.5}/m^3$. Parece claro entonces que las numerosas incidencias que han afectado al captador de alto volumen con cabezal de $PM_{2.5}$, tanto los cortes de luz como los propios del equipo, han repercutido en la representatividad del total de los muestreos realizados que contabilizaron tan sólo 58 muestras. El periodo Marzo - Mayo parece haber sido el más afectado puesto que sólo se pudieron realizar 4 muestreos durante el mismo.

En lo que respecta al equipo BETA de medida de PM_{10} , ha presentado un valor medio anual muy inferior al proporcionado por el equipo gravimétrico, 20.3 frente a 33.8 $\mu gPM_{10}/m^3$. El análisis de las series de datos reveló que entre los meses de Enero y Octubre el equipo infravaloró de modo continuo los valores de concentración de PM_{10} , de modo que para asimilarlos a los valores del equipo de referencia se precisaba un factor de corrección de 2.06. Sin embargo tras una parada de los equipos propios de la estación, llevada a cabo en los primeros días de Noviembre con el fin de efectuar una revisión de los mismos por la empresa que efectúa su mantenimiento, el equipo BETA proporcionó valores muy similares de concentración de PM_{10} a los del equipo gravimétrico. Entre este periodo y el final de las medidas se obtuvo un factor de corrección de 0.99 a partir de las medidas simultáneas de ambos equipos.

Como resultado se ha convenido que el equipo BETA no ha funcionado correctamente durante la mayor parte del periodo de medida, por lo que no se han tenido en cuenta los datos que ha proporcionado. En el caso del equipo GRIMM, se han empleado de ahora en adelante las series temporales de datos horarios y diarios corregidos con los factores obtenidos.

En consecuencia el nivel medio anual de PM_{10} obtenido se encuentra dentro del rango normal para estaciones de fondo urbano en España de 30 - 45 $\mu gPM_{10}/m^3$, teniendo en cuenta el análisis y clasificación realizado por Querol et al. (2003). De hecho el valor medio anual de concentración de PM_{10} obtenido en ALCOBENDAS, 33.1 $\mu gPM_{10}/m^3$, ha resultado ser ligeramente superior al registrado entre los años 1996 y 2000 en la estación de fondo urbano de CASA DE CAMPO, 32 $\mu gPM_{10}/m^3$, según los resultados presentados en el Capítulo 4 de esta memoria.

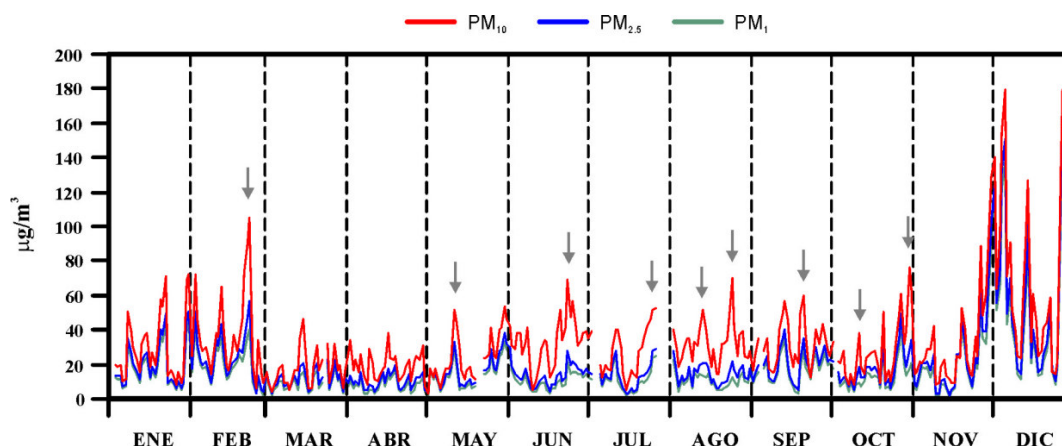
En la Tabla 5.4 se muestran los niveles medios mensuales y anuales de concentración de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 calculadas a partir de las series de valores medios diarios obtenidos con el equipo GRIMM a lo largo del año 2001, las cuales se han representado en la Figura 5.10. También se han presentado en la Tabla 5.4 los valores acumulados de precipitación mensual, registrados en la estación de ALCOBENDAS durante este año. Los meses más lluviosos con diferencia han sido Enero y Marzo, mientras que los correspondientes al periodo de Verano así como al último trimestre del año han resultado ser extremadamente secos.

Para el análisis de las series de datos obtenidos en ALCOBENDAS, se ha realizado también una interpretación sobre el origen de las masas de aire a nivel sinóptico y una caracterización de los episodios con altos niveles de concentración de partículas, con la misma metodología empleada en el apartado 4.4 del Capítulo 4. En el caso de ESCUELAS AGUIRRE esta información ya había sido obtenida en el análisis de las series temporales del periodo 1996 - 2000 cuyos resultados se han presentado en el Capítulo 4.

La distribución de valores de PM_{10} ha presentado un primer máximo relativo en el periodo Enero - Febrero, seguido de una disminución acusada de los niveles en los meses siguientes, prácticamente hasta el mes de Junio. A partir de ese mes los niveles medios de concentración de PM_{10} han permanecido prácticamente constantes, en torno a 30 $\mu gPM_{10}/m^3$, hasta Diciembre, mes en el que se ha producido el máximo valor medio mensual durante 2001, 75.8 $\mu gPM_{10}/m^3$.

Tabla 5.4. Niveles medios anuales de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y de precipitación mensual acumulada en l/m^2 registrados en ALCOBENDAS durante el año 2001, con el equipo GRIMM.

	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_1	Precipitación
ENERO	29.4	20.6	18.1	18.70
FEBRERO	36.9	23.9	20.0	4.63
MARZO	17.3	11.8	9.6	9.30
ABRIL	19.5	10.2	8.0	2.00
MAYO	24.1	16.5	14.3	4.90
JUNIO	33.0	13.9	10.9	1.50
JULIO	28.1	14.2	11.6	2.50
AGOSTO	32.1	14.4	10.6	0.70
SEPTIEMBRE	31.3	20.1	17.2	3.90
OCTUBRE	27.8	17.7	13.5	2.00
NOVIEMBRE	32.0	23.3	20.1	1.10
DICIEMBRE	75.8	63.0	56.9	0.41
ANUAL	33.1	21.0	17.6	51.65


 Figura 5.10. Series temporales de valores medios diarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 obtenidos en ALCOBENDAS durante el año 2001, con el equipo GRIMM. Las flechas grises indican los episodios de intrusión de polvo Norteafricano identificados a lo largo de este año.

En cuanto a las fracciones de tamaño finas, $PM_{2.5}$ y PM_1 , han mostrado comportamientos parejos, alcanzando los mayores valores en Otoño y sobre todo en los meses de Invierno. Es en los periodos de Enero - Febrero y Noviembre - Diciembre, cuando se han registrado los máximos valores medios mensuales. Durante la segunda quincena del mes de Noviembre y a lo largo de todo el de Diciembre, se han producido una serie de situaciones típicas de estancamiento atmosférico en la cuenca de Madrid, del tipo de las descritas en el apartado 4.4.1 del Capítulo 4 de la presente memoria. Este tipo de eventos que se han generado por efecto de la presencia de anticiclones de subsidencia que han permanecido estacionarios sobre la Península, han ocasionado la acumulación progresiva de las emisiones antropogénicas, hasta tal punto que en promedio durante el mes de Diciembre se registraron niveles por encima de los $50 \mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$. En contraste con el PM_{10} no se han producido los incrementos asociados al periodo estival respecto de los meses de Primavera.

En la Figura 5.11 se ha representado la frecuencia de procedencia de las masas de aire que han afectado a la región centro peninsular durante 2001, a partir del estudio diario de mapas sinópticos y retrotrayectorias de masas de aire. Los sectores de origen considerados han sido los mismos que los utilizados en el análisis de las series temporales de partículas durante el periodo 1996 - 2000, en el Capítulo 4.

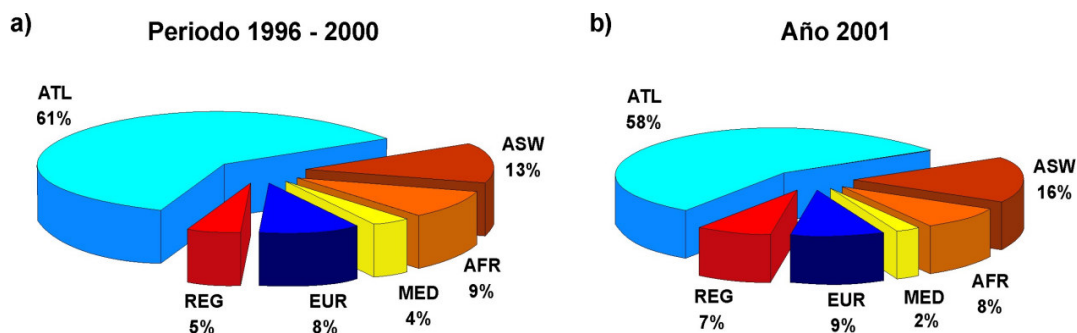


Figura 5.11. Frecuencia anual en % del origen de las masas de aire a escala sinóptica que han afectado a la cuenca aérea de Madrid, durante el periodo 1996 - 2000 (a) y durante 2001 (b): ATL Atlántico Norte - Noroeste - Oeste, ASW Atlántico Sudoeste, AFR Norte de África, MED Mediterráneo, EUR Europa y REG Regional.

La comparativa entre el periodo 1996 - 2000 y el año de estudio 2001, muestra que no se han producido grandes diferencias en los resultados obtenidos. Lo más reseñable ha sido un pequeño aumento del sector Regional peninsular, en torno al 2%, en detrimento de los sectores Mediterráneo y Africano. Estacionalmente la frecuencia de ocurrencia del sector Africano fue más alta entre los meses de Junio y Octubre, durante los cuales se produjeron casi las tres cuartas partes de las intrusiones de polvo Norteafricano detectadas, mientras que el sector Regional fue más frecuente en el periodo Mayo - Julio. De nuevo el sector de origen Atlántico ha sido el más frecuente mientras que el Mediterráneo sólo ha tenido lugar un 2% de los días del año.

En la Tabla 5.5 se han indicado los periodos en los que se han producido los distintos episodios de altos niveles de partículas en ALCOBENDAS durante 2001, así como los niveles y ratios promedio registrados durante los mismos. Su estudio se ha llevado a cabo con la misma metodología utilizada en el análisis de las series temporales del periodo 1996 - 2000 (Capítulo 4). Es decir teniendo en cuenta tanto la correlación de los niveles de partículas con los de otros contaminantes gaseosos y con los obtenidos en las estaciones de fondo urbano y rurales, como el análisis e interpretación día a día de los mapas sinópticos y de las retrotrayectorias calculadas con el modelo HYSPLIT_4, así como la evaluación de los mapas de índice de aerosol (TOMS) y de las imágenes de satélite SeaWiFS.

Tabla 5.5. Ratios y niveles diarios medios de las distintas fracciones de tamaño de partícula, para cada uno de los episodios identificados durante 2001 en ALCOBENDAS. (ND: Sin datos por fallo en el equipo de medida).

	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	PM _{2.5} /PM ₁₀	PM ₁ /PM _{2.5}	PM ₁ /PM ₁₀
PERIODO	EPISODIOS ANTROPOGENICOS					
08-09/01/01	45	31	28	0.69	0.86	0.60
13-15/01/01	36	25	22	0.70	0.88	0.62
20-22/01/01	61	43	38	0.70	0.87	0.61
30-31/01/01	70	49	43	0.71	0.90	0.64
02-03/02/01	59	41	36	0.68	0.88	0.60
11-13/02/01	48	34	29	0.73	0.84	0.61
14-16/03/01	38	18	13	0.49	0.74	0.36
04-05/06/01	38	13	9	0.33	0.74	0.25
07-08/06/01	37	15	12	0.41	0.79	0.33
19-21/06/01	41	13	9	0.32	0.70	0.22
10-13/07/01	35	19	15	0.35	0.63	0.22
24-26/07/01	50	25	22	0.50	0.84	0.43
25-28/09/01	38	27	23	0.69	0.86	0.60
26-27/10/01	55	42	36	0.76	0.85	0.65
08/11/01	43	25	18	0.59	0.72	0.43
19-20/11/01	46	39	35	0.83	0.90	0.75
26/11-01/12/01	92	71	63	0.76	0.87	0.67
03-07/12/01	118	95	86	0.79	0.90	0.71
12-14/12/01	91	69	60	0.73	0.86	0.63
20-22/12/01	48	37	32	0.75	0.87	0.65
26-31/12/01	126	117	107	0.95	0.92	0.87
PROMEDIO	58	40	35	0.64	0.83	0.54
	EPISODIOS REGIONALES					
28/05-01/06/01	45	31	28	0.70	0.88	0.62
28/06-02/07/01	37	16	13	0.43	0.82	0.36
11-14/09/01	48	31	27	0.64	0.87	0.55
PROMEDIO	43	26	22	0.59	0.86	0.51
	EPISODIOS DE INTRUSIÓN DE POLVO AFRICANO					
22-24/03/01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11-12/05/01	49	29	24	0.59	0.85	0.50
23-25/06/01	58	23	17	0.40	0.74	0.30
21-23/07/01	36	14	11	0.39	0.76	0.30
30/07-01/08/01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13-14/08/01	45	21	13	0.47	0.62	0.29
23-25/08/01	52	17	10	0.34	0.59	0.20
19-21/09/01	50	27	21	0.54	0.80	0.43
11/10/01	38	19	10	0.49	0.51	0.25
PROMEDIO	47	21	15	0.46	0.70	0.32
	EPISODIOS ANTROPOGENICOS + INTRUSIÓN DE POLVO AFRICANO					
21-23/02/01	89	46	34	0.51	0.75	0.38
30-31/10/01	60	27	17	0.46	0.63	0.29
PROMEDIO	75	37	26	0.49	0.69	0.34

En esencia se han determinado 3 tipos de episodios de altos niveles de partículas en concordancia con los resultados o clasificación desarrollada en el Capítulo 4: ANT - Antropogénicos; REG - Regionales; AFR - Intrusión de polvo Norteafricano distinguiéndose aquellos episodios de intrusión coincidentes con una fuerte influencia antropogénica añadida; ANT/AFR.

La mayor parte de los episodios identificados han sido de tipo antropogénico asociados a altos niveles simultáneos de NO y NO₂ en la mayor parte de los casos. En los meses de Primavera y Verano se han producido también máximos relativos asociados a altos niveles de O₃, durante episodios de tipo regional según han sido descritos en el apartado 4.4, del Capítulo 4.

Los episodios de intrusión de masas de aire Norteafricanas cargadas de polvo se han indicado en la Figura 5.10 con flechas grises. Durante alguno de estos episodios ha habido un aporte significativo de partículas procedentes de las fuentes locales, que se han solapado a los aportes de partículas minerales.

Los mayores niveles de material particulado en las tres fracciones consideradas, se han alcanzado en los episodios de intrusión de polvo Norteafricano con aporte adicional de importantes niveles de emisiones locales (ANT/AFR).

Se han contabilizado dos episodios de este tipo (Tabla 5.5) y en ambos casos el proceso de intrusión ha sido claramente identificado con la metodología utilizada. Sin embargo en el episodio producido en el periodo 21 - 23 de Febrero, se llegaron a alcanzar niveles diarios de NO y SO₂ superiores a los 100 y a los 20 µg/m³, respectivamente, valores estos muy por encima de la media anual registrada en esta estación, (22 µgNO/m³ y 7 µgSO₂/m³). Por su parte el episodio que tuvo lugar durante los últimos días del mes de Octubre, recibió las emisiones del intenso tráfico que tuvo lugar durante el día 30 (> 100 µgNO/m³), más alto de la habitual con motivo de la festividad del día 1 de Noviembre.

El menor ratio medio PM_{2.5}/PM₁₀, 0.46, se ha producido como era de esperar, en el caso de los episodios de intrusión de partículas Norteafricanas (Tabla 5.5). Durante los mismos la contribución de partículas finas no ha alcanzado a ser ni la mitad de las presentes en la fracción granulométrica PM₁₀ dada su naturaleza mineral de granulometría preferentemente gruesa.

Los mayores niveles medios de concentración de PM₁₀ después de los correspondientes a los casos ANT/AFR, corresponden a los episodios de tipo antropogénico. Estos episodios son lo que han presentado un contenido más alto de partículas finas, PM_{2.5} y PM₁, lo que indica una fuerte influencia de fuentes de emisión antropogénicas como puede ser el tráfico o los procesos industriales.

Como se puede apreciar en la Figura 5.10 y en la Tabla 5.5 entre la última semana del mes de Noviembre y durante todo el de Diciembre, se registraron los episodios de tipo antropogénico de mayor duración y con niveles de concentración más altos, por encima de 90, 70 y 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 respectivamente. Unas condiciones atmosféricas de fuerte estabilidad desarrolladas y mantenidas durante varios días, propiciaron el estancamiento de las intensas emisiones antropogénicas locales, propias de esta época del año.

En la Figura 5.12 se muestran las series de valores horarios de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ obtenidas con el equipo GRIMM, y las correspondientes de NO y NO_2 registradas con los analizadores en la estación de ALCOBENDAS durante el mes de Diciembre. Es evidente la buena correlación existente entre los valores simultáneos de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ y los de NO y NO_2 , en periodos de varios días de duración.

Sin embargo al examinar el resto de los episodios de este tipo, se observa que el rango de valores de concentración varía bastante, por lo que tanto los valores como los ratios son inferiores a los obtenidos durante este mes.

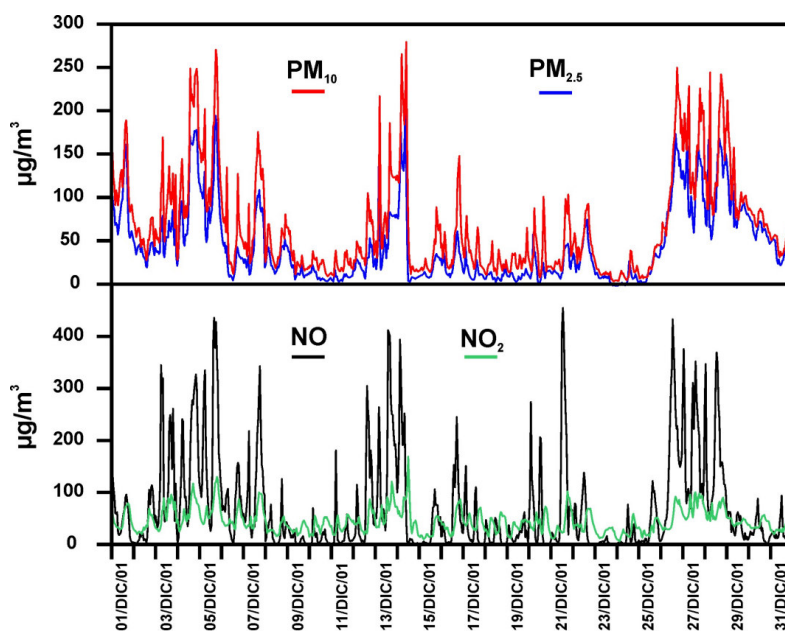


Figura 5.12. Series de valores horarios de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, NO y NO_2 registrados en ALCOBENDAS durante el mes de Diciembre de 2001.

En lo que se refiere a la relación entre las distintas fracciones de tamaño de las partículas medidas en ALCOBENDAS a lo largo de 2001, la relación media entre las fracciones $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} ha sido de 0.62. El ratio $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ promedio obtenido en el emplazamiento urbano de ESCUELAS AGUIRRE fue más alto, 0.81, lo cual indica que el suburbano de

ALCOBENDAS ha estado afectado en menor medida por las fuentes antropogénicas. Por su parte la fracción PM_{10} ha constituido en promedio el 80% de la $PM_{2.5}$ lo que indica que la mayor parte de las partículas presentes en la fracción fina han tenido tamaños submicrométricos.

En la Figura 5.13 se han representado los valores medios mensuales de las relaciones $PM_{2.5}/PM_{10}$ y $PM_{10}/PM_{2.5}$ obtenidas en ALCOBENDAS. Es posible observar que mientras que la relación $PM_{10}/PM_{2.5}$ no ha sufrido grandes variaciones a lo largo del año, alcanzando su valor medio mínimo en el mes de Agosto y el máximo en el de Diciembre, 0.74 y 0.89 respectivamente, no ha ocurrido lo mismo con la relación $PM_{2.5}/PM_{10}$. Durante el periodo Junio - Agosto esta relación ha presenta un valor medio de 0.4, aumentando considerablemente en los meses de Otoño e Invierno. Este comportamiento puede ser indicativo de la importancia que en los meses de Verano cobran los procesos convectivos de resuspensión de polvo del suelo en la cuenca de Madrid lo que unido a unos menores niveles medios de precipitación, provoca un alto tiempo de residencia de las partículas más gruesas resuspendidas en la atmósfera. Este hecho, está de acuerdo con lo expuesto en la descripción de los episodios de carácter regional en el apartado 4.4.3 del Capítulo 4 de la presente memoria. En el periodo estival las fuentes antropogénicas locales, vehículos, instalaciones de tipo industrial y de calefacción y agua caliente, cuyas emisiones típicas se encuentran en el rango de las partículas finas, suelen tener una menor incidencia que en los meses de Invierno lo que explicaría el menor valor del ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$ obtenido.

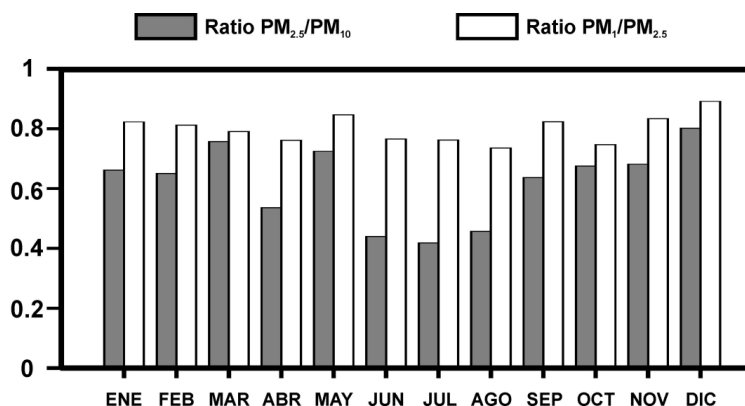


Figura 5.13. Evolución mensual a lo largo del año 2001, de la distribución granulométrica del material particulado registrado en ALCOBENDAS.

5.3. ANÁLISIS DE NIVELES DE PARTÍCULAS EN ESCUELAS AGUIRRE Y ALCOBENDAS EN RELACIÓN A LA DIRECTIVA 1999/30/CE .

A continuación se ha realizado una estimación del cumplimiento de la Directiva 1999/30/CE en lo referente a superaciones de los valores límite anual y diario de $50 \mu gPM_{10}/m^3$

(Tabla 2.2 del Capítulo 2). Para ello se ha calculado el número de superaciones de dicho valor límite (Tabla 5.6) a partir de las series de valores diarios de PM_{10} obtenidos con los equipos TEOM y GRIMM en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente. En la Tabla 5.6 se han indicado asimismo los valores medios mensuales y anuales de PM_{10} , y el número de superaciones producidas bajo la influencia de procesos de transporte a larga distancia de polvo Norteafricano, previamente identificados. En total se han producido 124 y 50 superaciones de dicho valor límite en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente.

Tabla 5.6. Niveles medios mensuales de PM_{10} y $PM_{2.5}$ registrados en las estaciones de ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS con equipos automáticos TEOM y GRIMM, durante los periodos Julio 1999 - Junio 2000 y Enero - Diciembre 2001 respectivamente. n: número de superaciones del valor límite diario de $50 \mu gPM_{10}/m^3$ establecido por la Directiva 1999/30/CE o del valor límite diario recomendado de $35 \mu gPM_{2.5}/m^3$; n - Afr: número de superaciones producidas durante episodios de transporte de partículas de origen africano.

	ESCUELAS AGUIRRE				ALCOBENDAS					
	PM ₁₀	n	n - Afr		PM ₁₀	n	n - Afr	PM _{2,5}	n	n - Afr
jul-99	51	14	7	ene-01	29	6	0	21	6	0
ago-99	43	7	3	feb-01	37	5	3	24	4	2
sep-99	41	7	0	mar-01	17	0	0	12	0	0
oct-99	48	13	3	abr-01	20	0	0	10	0	0
nov-99	45	11	0	may-01	24	2	1	16	1	0
dic-99	52	16	0	jun-01	33	3	2	14	0	0
ene-00	50	16	0	jul-01	28	2	0	14	0	0
feb-00	59	19	2	ago-01	32	2	2	14	0	0
mar-00	53	12	8	sep-01	31	2	2	20	1	0
abr-00	21	0	0	oct-01	28	4	2	18	3	0
may-00	32	1	1	nov-01	32	5	0	23	6	0
jun-00	45	8	1	dic-01	76	19	0	63	18	0
ANUAL	45	124	25	ANUAL	33	50	12	21	39	2

De todas ellas se han contabilizado un total de 25 y 12 superaciones respectivamente producidas durante episodios de intrusión de polvo Norteafricano, por lo que se les puede asignar un origen natural dominante pese a que normalmente se solapan las partículas transportadas con las emitidas en el entorno de la estación por procesos locales. Al sustraerlas del total resulta un número de superaciones anuales de 99 y 38. Teniendo en cuenta los promedios anuales obtenidos en ambos emplazamientos (45 y $33 \mu gPM_{10}/m^3$), parece que en ALCOBENDAS se estaría en condiciones de cumplir únicamente el requerimiento de la Fase I de la Directiva 1999/30/CE concerniente a la no superación del valor límite diario de $40 \mu gPM_{10}/m^3$. Sin embargo no cumpliría el relativo al número anual permitido de superaciones del valor límite diario de $50 \mu gPM_{10}/m^3$, aunque es necesario tener en cuenta que en este emplazamiento se ha registrado un número inusualmente alto de superaciones durante el mes de Diciembre, 19, durante los periodos de estancamiento atmosférico ya mencionados, las cuales

representan por si solas el 38% de las totales. Con respecto a la Fase II de la Directiva, no se cumpliría ninguno de los requerimientos en el emplazamiento de ALCOBENDAS.

Por su parte en ESCUELAS AGUIRRE se superarían tanto el valor límite anual como el número anual permitido de superaciones del valor límite diario, en ambas fases de la Directiva 1999/30/CE. Hay que resaltar que en este caso no se ha tratado de un año civil.

Con respecto al valor límite diario de concentración recomendado de $35 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ (CAFE Working Group on Particulate Matter, 2003) se ha superado un total de 39 días durante 2001 en ALCOBENDAS. Puesto que en principio se ha decidido que no se supere más de un 10% de días al año, queda claro que en este emplazamiento suburbano no se cumpliría este requerimiento. Con respecto a la naturaleza de las superaciones, se aprecia que el 87% de las mismas se han producido entre los meses de Noviembre y Febrero, durante episodios antropogénicos locales, especialmente en el mes de Diciembre. Únicamente se han producido 2 superaciones durante un episodio de intrusión de polvo Norteafricano en el mes de Febrero, aunque este evento en concreto también tuvo una importante contribución antropogénica (Tabla 5.5).

Parece entonces claro que las superaciones del valor límite diario de $35 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ registradas en este emplazamiento suburbano de la cuenca aérea de Madrid, han tenido un origen fundamentalmente antrópico.

5.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO.

En este apartado se han resumido los resultados concernientes a la composición química, obtenidos a partir del análisis del conjunto de muestras seleccionadas de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ tanto en el emplazamiento urbano de ESCUELAS AGUIRRE, como en el suburbano de ALCOBENDAS.

En el Apéndice V se han recogido en las Tablas V-I a V-V los valores medios, máximos y mínimos de concentración de los componentes mayores y trazas, analizados en el conjunto de muestras de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y en el de muestras simultáneas de ambos parámetros, tanto en ESCUELAS AGUIRRE como en ALCOBENDAS.

En promedio se ha podido determinar en ambos emplazamientos entre el 70 y el 80% de la masa total de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, a partir del conjunto de componentes analizados y de aquellos obtenidos con las relaciones estequiométricas (apartado 3.2.2, Capítulo 3). Parte de la masa no

determinada podría atribuirse a un cierto contenido de agua que o bien forma parte de la composición de las partículas o bien ha sido absorbida por las mismas, y otra parte a material orgánico no determinado asociado a ciertos elementos como el carbono. De cualquier manera el porcentaje total de masa analizada, es del mismo orden que la obtenida en la mayoría de los estudios llevados a cabo en nuestro país en los últimos años utilizando la misma metodología analítica (Querol et al., 2001a,b, 2002a; Rodríguez et al., 2002; Viana et al., 2002).

La concentración promedio obtenida para el conjunto de filtros analizados, ha sido de $47.7 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $34.1 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en ESCUELAS AGUIRRE y de $32.2 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $24.9 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en ALCOBENDAS (Tablas V-I, V-III y V-IV del Apéndice V). Puesto que estos valores de concentración no han presentado marcadas diferencias con los obtenidos para los conjuntos de filtros totales ($45.6 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $35.4 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en ESCUELAS AGUIRRE; $33.8 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $27.0 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en ALCOBENDAS) se puede inferir que las muestras analizadas han sido representativas del periodo completo de medida.

En las muestras de PM_{10} el componente más abundante tanto en el emplazamiento urbano como en el suburbano (Tablas V-I y V-III del Apéndice V), ha sido el carbono de naturaleza no mineral, $\text{C}_{\text{no-mineral}}$, con un valor promedio de 14.9 y de $8.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Estas concentraciones han representado el 31 y el 27% de la concentración total de PM_{10} obtenida. En ESCUELAS AGUIRRE el resto de los componentes más abundantes han sido el SiO_2 ($4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) el sulfato no-marino, nmSO_4^{2-} de naturaleza mayoritariamente antrópica ($4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), el carbonato, CO_3^{2-} ($3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), el nitrato, NO_3^- ($2.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$), el Fe y el Ca ($1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En ALCOBENDAS han sido SiO_2 ($3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), nmSO_4^{2-} ($2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), CO_3^{2-} ($2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), NO_3^- ($2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y amonio, NH_4^+ ($1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

En el caso de $\text{PM}_{2.5}$ (Tablas V-I y V-IV del Apéndice V) el $\text{C}_{\text{no-mineral}}$ ha sido de nuevo el componente más abundante en ambos emplazamientos, representando más del 40% de la concentración total obtenida (14.4 y $9.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente). Aparte del $\text{C}_{\text{no-mineral}}$ los componentes que más masa han llevado asociada en $\text{PM}_{2.5}$ en ambos emplazamientos de medida han sido nmSO_4^{2-} (3.8 y $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS, respectivamente), NH_4^+ ($1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en ambos sitios), NO_3^- ($1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en ambos sitios) y SiO_2 (1.8 y $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Estos valores indican el carácter mayoritariamente antrópico, del material particulado atmosférico registrado en ambos entornos. Sin embargo puesto que ciertos componentes de origen mayoritariamente natural como SiO_2 o CO_3^{2-} , han presentado valores relativamente altos, esto

indica que las partículas de naturaleza crustal o mineral han tenido también una contribución importante, tanto en el emplazamiento urbano como en el suburbano.

La suma del conjunto de elementos traza analizados ha alcanzado únicamente un valor medio de $0.34 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y de $0.21 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en ESCUELAS AGUIRRE, y de $0.2 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $0.13 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en ALCOBENDAS. Del conjunto de elementos traza, el único que posee legislación específica es el Pb, para el que se ha establecido un nivel límite anual para el año 2010 de $500 \text{ ng}/\text{m}^3$. Por otra parte, se está desarrollando en la actualidad un borrador de Directiva, con entrada en vigor en 2010, que contempla niveles objetivo de Cd ($5 \text{ ng}/\text{m}^3$), As ($6 \text{ ng}/\text{m}^3$) y Ni ($20 \text{ ng}/\text{m}^3$). Los niveles medios de estos elementos detectados en la fracción PM_{10} en ESCUELAS AGUIRRE han sido $118 \text{ ngPb}/\text{m}^3$ y $4 \text{ ngNi}/\text{m}^3$, mientras que en ALCOBENDAS han sido $23 \text{ ngPb}/\text{m}^3$, $0.3 \text{ ngCd}/\text{m}^3$, $0.7 \text{ ngAs}/\text{m}^3$ y $2.3 \text{ ngNi}/\text{m}^3$, todos ellos valores relativamente bajos si se comparan con los valores límite y objetivo indicados.

En las Tablas V-II y V-V del Apéndice V, se han comparado las concentraciones medias de los componentes analizados para las muestras simultáneas de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en ESCUELAS AGUIRRE (36 muestras) y ALCOBENDAS (31 muestras). Las concentraciones obtenidas para ambos conjuntos de muestras simultáneas no han registrado variaciones significativas con respecto a los de las series completas de muestras.

La distribución granulométrica del conjunto de elementos analizados entre las fracciones fina ($\text{PM}_{2.5}$) y gruesa ($\text{PM}_{10}-\text{PM}_{2.5}$) se ha ilustrado en la Figura 5.14, en la que se han representado las relaciones o ratios $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ para muestras simultáneas en ambos emplazamientos de medida.

En el caso de ESCUELAS AGUIRRE se han podido obtener los siguientes grupos de elementos de acuerdo a su distribución granulométrica:

- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina ($> 70\%$ de su concentración en PM_{10} presente en $\text{PM}_{2.5}$): V, Pb, Cl^- , nmSO_4^{2-} , NH_4^+ y $\text{C}_{\text{no-mineral}}$. En este grupo se incluyen principalmente componentes asociados a emisiones antropogénicas como el $\text{C}_{\text{no-mineral}}$ que está compuesto de carbono elemental y orgánico y que junto a los metales pesados Pb y V, tiene su origen en procesos de combustión de gasolina o fuel-oil (Nriagu y Pacyna, 1988). La presencia mayoritaria de nmSO_4^{2-} y NH_4^+ sugiere la existencia de partículas de sulfato amónico. Tanto el $\text{C}_{\text{no-mineral}}$ como el NH_4^+ han estado contenidos en su totalidad en la fracción fina, hasta tal punto que el NH_4^+ ha presentado un ratio $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ ligeramente superior a 1. El hecho de que el Cl^- , que normalmente está presente como NaCl de

granulometría gruesa, aparezca en la fracción fina indica que pueden haberse producido efectos de volatilización en PM_{10} y/o que existe otra fuente de partículas finas de este componente, como pueden ser las emisiones procedentes de los tubos de escape de los vehículos.

- Componentes mayoritariamente presentes (40 - 80%) en la fracción gruesa: Fe, Cr, Ba, Ca, Sr, CO_3^{2-} , Cu, Mg, Mn, Ti, Al, Si, Na y Ni. Este grupo incluye a la mayor parte de los elementos de origen mineral o crustal (Al, Si, Fe, Ti, Ca, Mg, Mn y Sr) y asociados al aerosol marino (Na). La presencia de algunos metales como el Cr o el Ni indica que han debido ser emitidas por procesos de abrasión o cizalladura, como por ejemplo en el desgaste de frenos, neumáticos y elementos del motor de los vehículos (Harrison y van Grieken, 1998).
- Componentes con distribución granulométrica intermedia entre los dos anteriores: K, P, Zn y NO_3^- .

En el caso de ALCOBENDAS en el que se han analizado más componentes químicos, ha resultado lo siguiente:

- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina: Sn, Nb, Cu, Mo, Pb, Ge, Be, NH_4^+ , $nmSO_4^{2-}$, $C_{no-mineral}$, Se Ni, Cd, Hf, W, Sc, Th, Tl, Bi y Tierras Raras pesadas (Eu-Lu). Este grupo incluye de nuevo a la mayoría de metales pesados, a los componentes del sulfato amónico y al carbono orgánico y elemental.
- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa: Li, Ca, Al, Fe, Ta, Ti, Sr, Mg, Rb Sb, Zn, Mn, Cs, K, P, Cr, Co, Ga, Y, Zr, Ba, V, Tierras Raras ligeras (La-Sm), Cl y Na. Este grupo incluye elementos asociados a carbonatos (Ca, Mn y Sr), arcillas u otros aluminosilicatos (Fe, Al, Si, Ti, Ba, Li, La-Sm, U) y aerosol marino (Cl, Na).
- Componentes con distribución granulométrica intermedia entre los dos anteriores: NO_3^- , As y U.

Como resultado general de este análisis se concluye que los componentes crustales y de origen marino han predominado en la fracción gruesa, mientras que los compuestos inorgánicos secundarios, principalmente NH_4^+ y $nmSO_4^{2-}$, y el $C_{no-mineral}$ tienden a encontrarse en la fracción

fina. Según este análisis el NO_3^- y algunos componentes trazas han estado presentes de forma más o menos homogénea en ambas fracciones granulométricas.

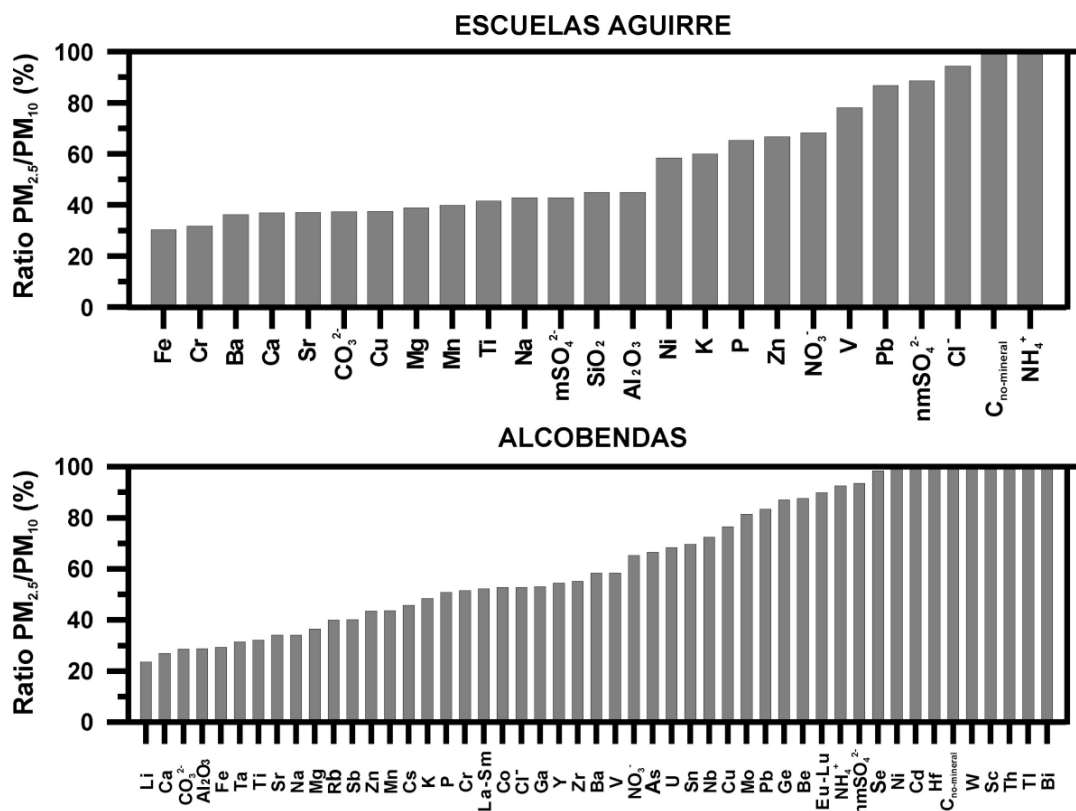


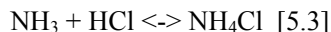
Figura 5.14. Ratio $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en los emplazamientos de ESCUELAS AGUIRRE (urbano) y ALCOBENDAS (suburbano). La-Sm: Tierras Raras de La a Sm; Eu-Lu: Tierras Raras de Eu a Lu.

Hay que resaltar el hecho de que en ESCUELAS AGUIRRE, el NH_4^+ ha presentado un valor de concentración medio más alto en $\text{PM}_{2.5}$ que en PM_{10} . Esto unido al hecho de que como se ha comentado el Cl^- ha aparecido contenido mayoritariamente en la fracción fina, parece indicar que se ha podido producir un proceso de eliminación de ambos componentes en la fracción gruesa. Una posible explicación a este exceso de NH_4^+ y Cl^- en la fracción $\text{PM}_{2.5}$ respecto de la PM_{10} , podría estar asociada a un artefacto de muestreo a través de la reacción (Warneck, 1987):



De producirse esta reacción tendrá lugar en mayor medida en los filtros de PM_{10} que en los de $\text{PM}_{2.5}$, puesto que las partículas de NaCl tienen un tamaño mayoritario dentro del rango de las partículas gruesas. En ese caso se formará ClNH_4 el cual puede estar en forma de

partícula pero que tiende a disociarse a temperaturas relativamente elevadas (Harrison y Kitto, 1990), produciéndose de este modo una pérdida de NH_4^+ y Cl^- en la materia particulada recogida:



Este mismo efecto se ha detectado en otro estudio realizado en un entorno urbano de Barcelona (Querol et al., 2001b), no así en ALCOBENDAS. Esto podría estar relacionado con un predominio en la formación de partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ frente a las de NH_4NO_3 .

En cuanto a la distribución del NO_3^- en las diferentes fracciones, se observa que tanto en el emplazamiento urbano como en el suburbano se encuentra en mayor medida en $\text{PM}_{2.5}$ (68 y 65% respectivamente), aunque un porcentaje no despreciable permanece en la gruesa, ($> 35\%$). En contraste, el contenido de SO_4^{2-} en $\text{PM}_{2.5}$ es bastante más alto en ambos emplazamientos (89 y 93% en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente). Puesto que como se ha comentado el NH_4^+ se encuentra contenido casi por completo en la fracción $\text{PM}_{2.5}$ (Figura 5.14) es de esperar que gran parte del SO_4^{2-} y del NO_3^- se encuentren en la atmósfera de Madrid mayoritariamente en forma de sales de amonio de granulometría fina tal y como sugieren Harrison y Jones (1995).

Es necesario decir que en el rango de tamaño de las partículas finas, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4NO_3 , son los dos compuestos inorgánicos secundarios más abundantes e importantes (Seinfeld y Pandis, 1998). Ambos presentan tamaños comprendidos en el rango de acumulación (Figura 1.1) por lo que su tiempo de residencia en la atmósfera va a ser muy alto, del orden de varios días. Por otro lado el sulfato amónico, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, tiene una presión de vapor muy reducida lo que le convierte en un compuesto muy estable y por ello relativamente abundante en la atmósfera. En contraste debido a la mayor presión de vapor del NH_3 y el HNO_3 , el NH_4NO_3 , formado a partir de ellos (ecuación [1.16]) presenta una elevada inestabilidad térmica y a temperaturas relativamente elevadas ($> 20 - 25^\circ\text{C}$) se volatiliza (Warneck, 1988). Por ello en las estaciones más cálidas del año, es posible que se encuentre una cantidad muy reducida de este compuesto en $\text{PM}_{2.5}$. Otra consecuencia importante de la elevada presión de vapor del NH_4NO_3 es el hecho de que en medio ácido (por ejemplo, sulfatos ácidos no neutralizados por NH_4^+) el NH_4NO_3 se disocia propiciando la formación de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Gebhart et al., 1994; Lazaridis et al., 2002). Por ello en medio ácido la formación de NH_4NO_3 estará supeditada a la neutralización previa por NH_4^+ de todo el SO_4^{2-} existente.

En la Figura 5.15 se han representado las gráficas de regresión lineal entre especies ácidas ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) y NH_4^+ en neq/m^3 para PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en ambos emplazamientos de

medida. En todos los casos se ha podido estimar que existe una relación lineal estadísticamente significativa entre NH_4^+ y $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$, para un nivel de confianza del 99%. En cuanto al porcentaje de variabilidad explicada, ha sido más alta en $\text{PM}_{2.5}$ que en PM_{10} tanto en ESCUELAS AGUIRRE (68% en PM_{10} ; 79% en $\text{PM}_{2.5}$) como en ALCOBENDAS (76% en PM_{10} ; 98% en $\text{PM}_{2.5}$). Esto sugiere que tal y como se había supuesto, en $\text{PM}_{2.5}$ la mayor parte del SO_4^{2-} y del NO_3^- ha estado neutralizado por NH_4^+ , mientras que por encima de $2.5 \mu\text{m}$ la neutralización de estos componentes ácidos ha debido producirse en mayor medida por otros cationes.

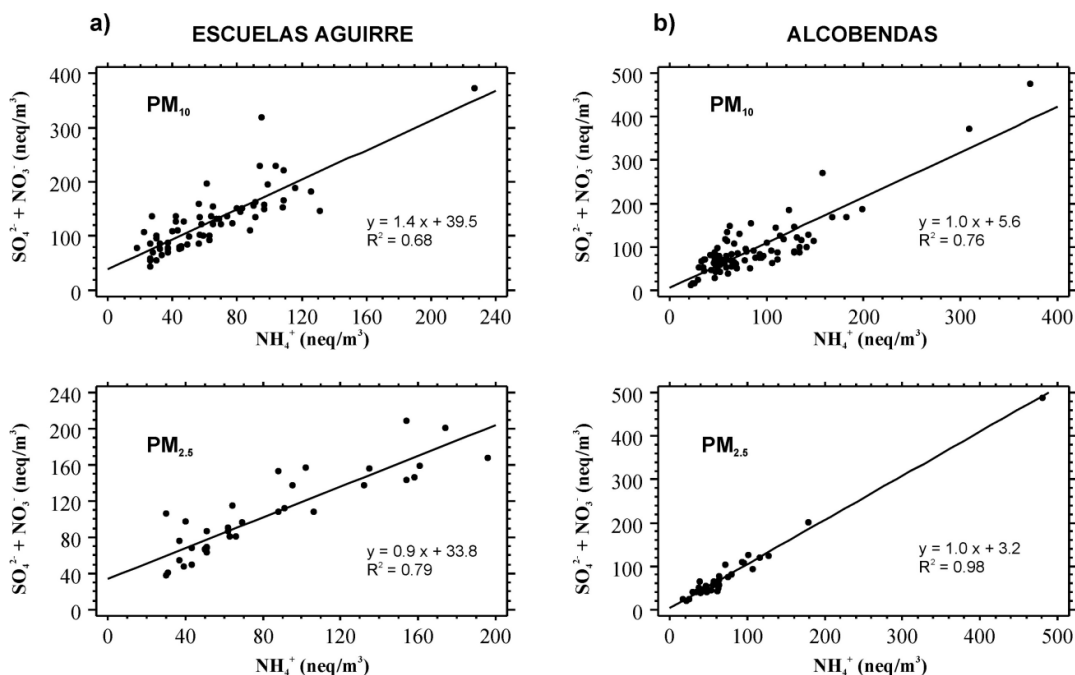


Figura 5.15. Análisis de regresión lineal entre especies ácidas ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) y NH_4^+ a partir de las muestras de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} obtenidas en un entorno urbano (a) y en uno suburbano (b) de la cuenca de Madrid.

Para estimar la cantidad de SO_4^{2-} y NO_3^- neutralizado por NH_4^+ en cada muestra de material particulado obtenida, se ha realizado un análisis basado en el balance iónico entre los neq/m³ existentes de estos componentes, en las distintas muestras obtenidas en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS. En cada una de ellas se ha establecido en primer lugar el número de equivalentes de SO_4^{2-} neutralizados por NH_4^+ . En el caso de que haya habido un exceso de equivalentes de NH_4^+ tras la neutralización de todo el SO_4^{2-} , se ha calculado el número de equivalentes de NO_3^- neutralizados por NH_4^+ .

El balance iónico realizado con las muestras diarias de $\text{PM}_{2.5}$ en ESCUELAS AGUIRRE ha indicado que en promedio, el 91% del SO_4^{2-} y únicamente un 30% del NO_3^- ha

estado neutralizado por NH_4^+ en esta fracción de tamaño. En el caso del PM_{10} estos valores se han reducido a 67% de SO_4^{2-} y 3% de NO_3^- asociados al NH_4^+ . En el caso de las muestras diarias de ALCOBENDAS, en promedio el 96% del SO_4^{2-} y el 79% del NO_3^- en $\text{PM}_{2.5}$ y el 94% del SO_4^{2-} y el 56% del NO_3^- se han asociado al NH_4^+ . Estos valores son claramente más altos que los obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE.

La explicación a este fenómeno podría estar relacionada con los mayores niveles estivales de O_3 registrados en ALCOBENDAS respecto de los de ESCUELAS AGUIRRE. Tal y como se expuso en el apartado 1.4.1 del Capítulo 1, el O_3 interviene en la producción de radicales OH, los cuales forman parte de los procesos de oxidación en fase gas del SO_2 y NO_2 a H_2SO_4 y HNO_3 respectivamente. Estos ácidos en fase gas pueden combinarse posteriormente con NH_3 para formar partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4NO_3 (ecuaciones [1.6], [1.7] y [1.15]).

En cualquier caso parece claro que ha existido un déficit de NH_4^+ , principalmente en PM_{10} , lo que indica que gran parte de las especies ácidas, sobre todo de NO_3^- , han debido estar asociadas a otros cationes. Como es sabido (apartado 1.4.1 del Capítulo 1) mientras que en la fracción fina los compuestos inorgánicos más comunes son el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y el NH_4NO_3 , en la fracción gruesa predominan otras formas de nitrato y sulfato ($\text{Na}_2\text{SO}_4^{2-}$, NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4^{2-} , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,...), formadas a través de reacciones de especies gaseosas ácidas con partículas gruesas de origen marino o mineral (ecuaciones [1.8], [1.17] y [1.18]) como NaCl , CaCO_3 o MgCO_3 (Warneck, 1987; Wall et al., 1988; Pierson y Brachaczek, 1988; Mamane y Gottlieb, 1992; Pakkanen, 1996; Querol et al. 1996, 1998b).

Como consecuencia se ha detectado un fenómeno de estacionalidad en la formación de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4NO_3 , tal y como queda reflejado en la Figura 5.16. En ella se han representado los valores obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS para PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ de SO_4^{2-} y NO_3^- en neq/m^3 , frente a NH_4^+ . Se ha discriminado entre los periodos de Primavera - Verano (gráficas de la columna izquierda) y de Otoño - Invierno (gráficas de la columna derecha).

El análisis de la varianza ha revelado que la relación lineal entre SO_4^{2-} y NH_4^+ ha sido estadísticamente significativa para un nivel de confianza del 99% en todos los casos. El coeficiente de determinación R^2 obtenido, ha variado entre 0.48 y 0.93, siendo siempre superior en las muestras de $\text{PM}_{2.5}$ que en las de PM_{10} .

Para el caso del SO_4^{2-} parece evidente la existencia de una buena correlación con NH_4^+ en ambos periodos estacionales. Esto confirmaría la formación y existencia de partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durante todo el año en Madrid.

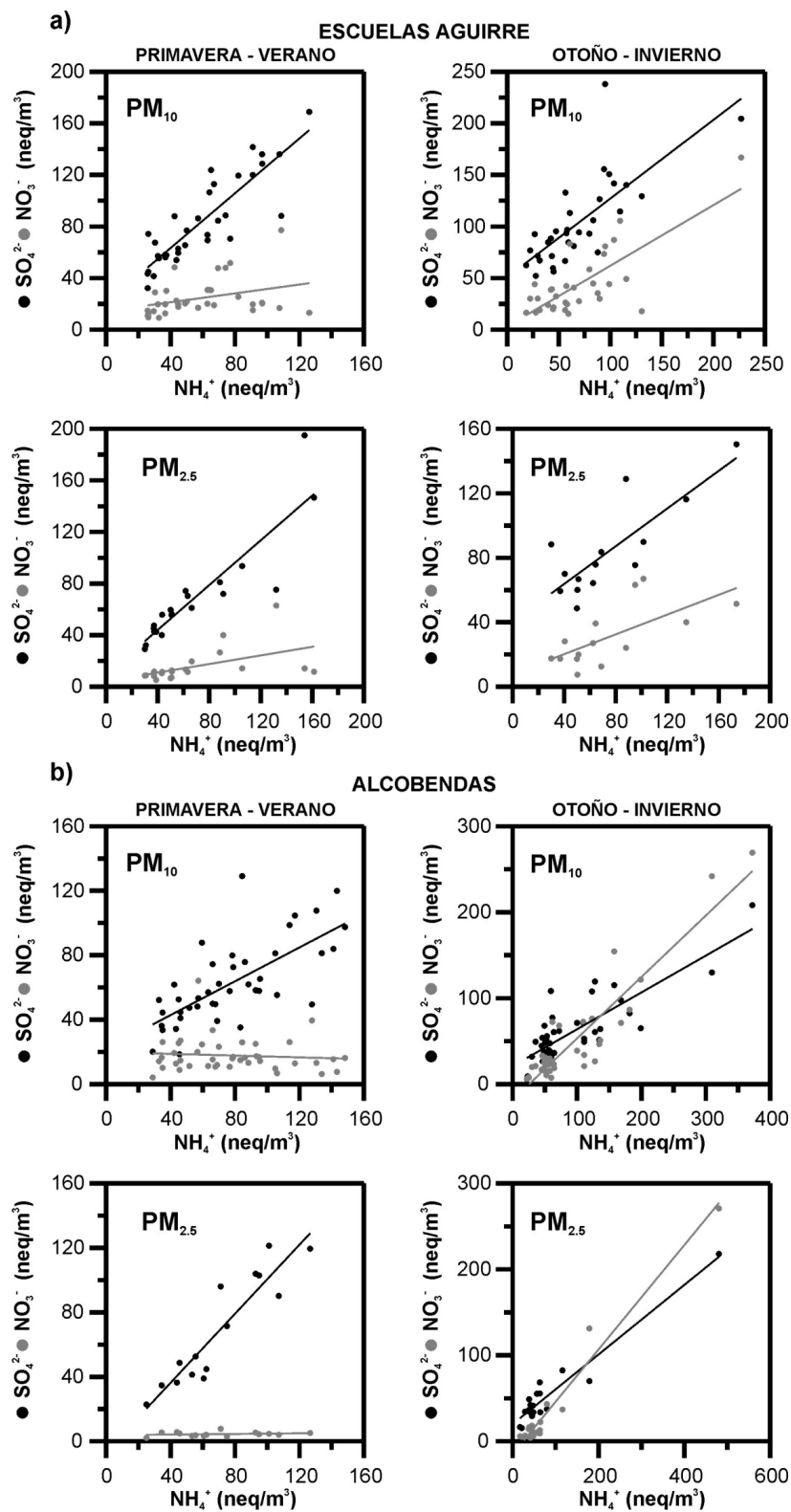


Figura 5.16. Análisis de correlación entre los valores en neq/m^3 de SO_4^{2-} y NO_3^- frente a NH_4^+ , obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE (a) y ALCOBENDAS (b), en los periodos de Primavera - Verano (columna izquierda) y de Otoño - Invierno (columna derecha) por separado.

En el caso del NO_3^- se ha determinado que durante el periodo de Otoño - Invierno la relación lineal con NH_4^+ ha sido estadísticamente significativa, para un nivel de confianza del 99% tanto en PM_{10} como en $\text{PM}_{2.5}$, lo que sugiere la existencia de partículas de NH_4NO_3 en esa época del año en Madrid. Los valores de R^2 han variado entre 0.44 y 0.96, siendo de nuevo más elevados en las muestras de $\text{PM}_{2.5}$ que en las de PM_{10} . Sin embargo durante el periodo de Primavera - Verano el análisis de la varianza en cada modelo de regresión lineal obtenido, ha indicado que no existe una relación estadísticamente significativa entre ambas variables, NO_3^- y NH_4^+ , para un nivel de confianza del 95%. Por ello que hay que suponer que durante esta época del año no hay apenas partículas de NH_4NO_3 en la atmósfera de Madrid, y que el NO_3^- ha de encontrarse formando otro tipo de partículas.

Para ilustrar estos comentarios en la Figura 5.17 se ha representado la caracterización química en ng/m^3 , de la fracción soluble del material particulado recogido con un impactador en cascada en Madrid, en dos periodos distintos. El primero de ellos corresponde a los días 23 a 27 de Marzo de 1998, durante un episodio antropogénico de altos niveles de concentración de partículas (Tabla III-I del Apéndice III). El muestreo fue realizado en el entorno urbano de la Ciudad Universitaria en Madrid. El otro caso corresponde a un muestreo realizado en ESCUELAS AGUIRRE en periodo de Verano, 17 a 27 de Agosto de 1999, durante el cual se produjeron dos episodios de intrusión de polvo Norteafricano (Tabla III-I del Apéndice III).

Puede apreciarse como en el muestreo correspondiente al episodio antropogénico, los componentes más abundantes en las fracciones de tamaño más pequeñas ($< 1.4 \mu\text{m}$) han sido SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ . En la fracción gruesa ha dominado el contenido de Ca^{2+} aunque NO_3^- y SO_4^{2-} aún han presentado valores de concentración relativamente elevados, en comparación con los registrados en la fracción fina. Los componentes característicos del aerosol marino, Cl^- y Na^+ , han estado presentes en las fracciones de tamaño comprendidas entre 0.7 y $5.6 \mu\text{m}$ aunque en mucha menor cantidad. En contraste, en el caso de Verano apenas hay NO_3^- en las fracciones de tamaño más finas, aunque sí SO_4^{2-} y NH_4^+ . El Ca^{2+} es de nuevo el ión dominante en la fracción soluble, estando presente en todos los rangos de tamaño analizados.

De este modo parece evidente que se han generado partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de tamaño inferior a $1 \mu\text{m}$, tanto en Marzo como en Agosto, pero no de NH_4NO_3 en el periodo de Verano. Según explican Rodríguez et al. (2002a) durante esta época el NO_3^- está presente en la atmósfera preferentemente en fase gas en forma de ácido nítrico, HNO_3 , dada su alta presión de vapor. Como se ha comentado con anterioridad, para que se produzca NH_4NO_3 estable es preciso que la temperatura ambiente esté por debajo de los $20 - 25^\circ\text{C}$ (Warneck, 1988). Por ello se ha registrado en el muestreo de Marzo y no en el de Agosto y además esto explicaría la

relación lineal con NH_4^+ existente en el periodo de Otoño - Invierno, pero no en el de Primavera - Verano mostrada en la Figura 5.16.

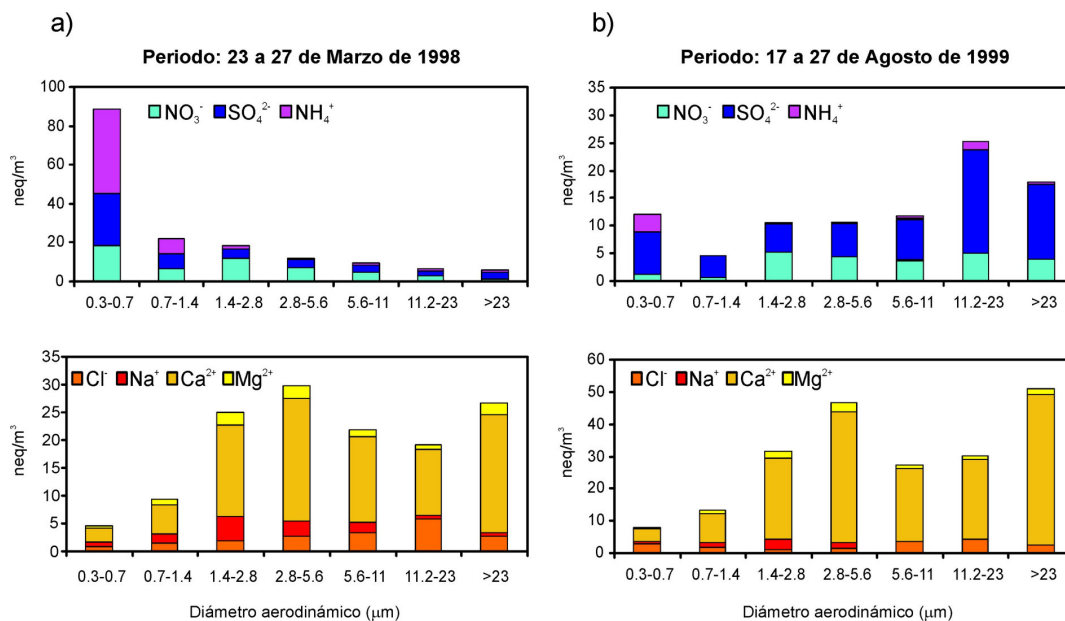


Figura 5.17. Distribución granulométrica de los elementos mayores en la fracción soluble del material particulado recogido en los diferentes estados de un impactador en cascada, en dos muestreos llevados a cabo en distintas épocas del año en Madrid.

En el periodo de Verano el HNO_3 gaseoso reacciona con especies minerales, como carbonato cálcico o magnésico, CaCO_3 o MgCO_3 , o marinas, ClNa , para formar partículas de nitrato cálcico, magnésico o sódico, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , en los rangos de tamaño por encima de $1.4 \mu\text{m}$.

El análisis de neutralización entre equivalentes en ambos periodos de medida, ha permitido estimar la formación de sulfato y nitrato cálcico y en menor cantidad, sódico y magnésico a partir de la relación o neutralización de los equivalentes de NO_3^- y SO_4^{2-} no asociados a NH_4^+ , con Ca^{2+} , Na^+ y Mg^{2+} . Después de este proceso de neutralización ha resultado un exceso de Ca^{2+} en las fracciones de tamaño superiores a $1.4 \mu\text{m}$, lo cual indica la existencia de partículas de CaCO_3 en la atmósfera de Madrid.

Sin embargo puesto que así se ha demostrado la existencia de partículas de CaSO_4 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en el rango PM_{10} , hay que hacer notar que entonces el contenido de CO_3^{2-} estimado indirectamente en las muestras de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ a partir de su contenido total de Ca y Mg (ecuación [3.2]) ha de estar sobrestimado. Según los valores de concentración de CO_3^{2-} así obtenidos (Apéndice V), resultará un contenido de carbono asociado (mineral) en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$

de 0.7 y 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente en ESCUELAS AGUIRRE, y de 0.4 y 0.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en ALCOBENDAS. Estos valores son mucho más pequeños que los de $C_{\text{no-mineral}}$ resultantes (14.9 y 14.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en ESCUELAS AGUIRRE; 8.6 y 9.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en ALCOBENDAS) sustrayendo del carbono total medido el de naturaleza mineral asociado al CO_3^{2-} . Por ello se puede estimar una infravaloración aproximada del contenido de $C_{\text{no-mineral}}$ como máximo del 5% en PM_{10} y del 1.4% en $\text{PM}_{2.5}$ para ambos emplazamientos de medida.

En el periodo de Verano, los resultados obtenidos para la fracción de material particulado insoluble (Figura 5.18) han mostrado que los componentes más abundantes han sido los de naturaleza mineral, fundamentalmente el Al y el Fe. Esto indica la fuerte influencia del aporte de partículas minerales Norteafricanas producido durante el periodo de muestreo así como el de aquellas procedentes de la resuspensión de polvo natural en Verano en Madrid. Hay que hacer notar que incluso en las fracciones de tamaño más pequeñas, hay un cierto contenido de Fe y Al. Por ello ha de considerarse que los episodios de intrusión de polvo Norteafricano podrían llegar a afectar no sólo a los niveles de concentración de PM_{10} registrados en la cuenca de Madrid, sino también a los de $\text{PM}_{2.5}$, aunque en mucha menor medida.

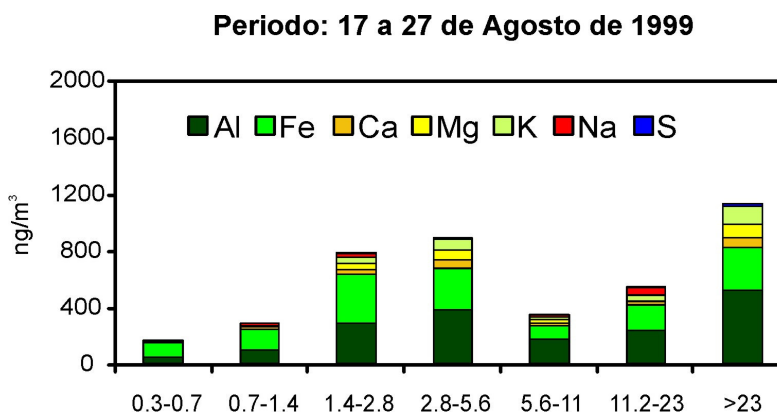


Figura 5.18. Distribución granulométrica de los elementos mayores en la fracción insoluble del material particulado recogido en los diferentes estados del impactador en cascada, en un muestreo llevado a cabo durante un proceso de intrusión de polvo Norteafricano en Madrid.

5.5 CONCLUSIONES.

En este capítulo se han expuesto los resultados relativos a los niveles de concentración de partículas obtenidos para distintas fracciones de tamaño (PST , PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_1), así como sobre la caracterización química específica de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en Madrid. Se ha trabajado con las bases de datos obtenidas en el desarrollo de una fase experimental, desarrollada en un emplazamiento urbano altamente afectado por el tráfico y en otro suburbano próximo a la ciudad de Madrid.

Dicha fase experimental ha comprendido el empleo de distintos equipos de medida, manuales y automáticos, así como un posterior tratamiento de laboratorio para la determinación de las concentraciones de partículas en las muestras obtenidas y de las de los componentes químicos analizados en las mismas.

- En promedio en el emplazamiento de medida urbano se han obtenido unos valores de concentración de $86.4 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$, $45.6 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $35.4 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en el periodo comprendido entre el 30 de Junio de 1999 y el 13 de Julio de 2000. En este emplazamiento se han registrado elevados valores de NO_x y CO, asociados a emisiones procedentes del tráfico y de SO_2 en el periodo oficial de funcionamiento de las instalaciones de calefacción. Por ello se considera que estas fuentes han sido las principales emisoras de partículas, en este emplazamiento de medida urbano.
- En el emplazamiento suburbano la influencia del tráfico ha sido mucho menor, lo que se ha relacionado con unos menores niveles medios de NO_x , CO y en consecuencia de partículas. Los valores medios anuales obtenidos han sido de $33.1 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, $21.0 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y $17.6 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ durante el año 2001. En este emplazamiento en contraste con el urbano se ha registrado una mayor actividad fotoquímica atmosférica, obteniéndose por ello unos valores de concentración de O_3 más elevados. Ello ha sido debido en parte a estar situado en una zona de transporte preferente de las emisiones originadas en la ciudad de Madrid, ya que el estudio de la dirección y velocidad de viento ha revelado la predominancia de los flujos de viento en el eje NE - SW de la cuenca en los meses de Verano.
- El análisis de intercomparación ha demostrado una infravaloración media del 6.4% y del 14.7% respectivamente en los valores de concentración de PM_{10} registrados con los equipos automáticos TEOM en ESCUELAS AGUIRRE y GRIMM en ALCOBENDAS, respecto de los obtenidos en simultáneo con los equipos manuales de referencia. Se han derivado unos factores de corrección para el equipo TEOM de 0.99 para el periodo de Primavera - Verano y de 1.19 para el de Otoño - Invierno. Esta variación estacional se ha asociado a la eliminación de compuestos particulados volátiles por efecto de la alta temperatura a la que somete este equipo al aire que muestrea. Dichos compuestos estarán presentes en la atmósfera de Madrid en forma de partículas en aquellas épocas del año en que las temperaturas no son muy elevadas. Para el equipo GRIMM se ha obtenido un único factor de corrección de 1.12. Estos resultados indican que el factor de corrección de 1.3 para las medidas de equipos automáticos recomendado por el EC Working Group on Particulate Matter, resulta ser demasiado elevado para el caso particular de Madrid.

- En ambos emplazamientos los mayores niveles de concentración de partículas se han registrado en el periodo de Otoño - Invierno. Durante el mismo las emisiones de origen antrópico son muy elevadas y la generación de episodios de contaminación de varios días de duración asociados a condiciones atmosféricas de fuerte estabilidad atmosférica, muy frecuente. Estos episodios están caracterizados por altos valores asociados del ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$ e incluso del ratio $PM_1/PM_{2.5}$, lo que indica que las partículas submicrométricas dominan el contenido del PM_{10} . Su origen está asociado mayoritariamente a las emisiones de fuentes antropogénicas como el tráfico o los procesos de combustión.
- En el periodo de Verano también se han registrado valores medios relativamente elevados, aunque menores a los producidos en Otoño - Invierno. Se han asociado a un aumento de los aportes externos de polvo de origen desértico, a unos menores niveles medios de precipitación y a un aumento de la resuspensión de polvo terrestre durante este periodo. El ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$ ha sido el más bajo registrado, por el predominio de las partículas de granulometría gruesa.
- Las series anuales de valores diarios de concentración de PM_{10} obtenidos con equipos automáticos durante los periodos de medida en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS y corregidos a partir de medidas simultáneas con equipos manuales de referencia, indican que en ambos emplazamientos se superarían los valores límites establecidos para la Fase II de la Directiva, aunque no se tuvieran en cuenta las superaciones diarias asociadas a procesos naturales de transporte de polvo de origen desértico. Con respecto a la Fase I, únicamente ALCOBENDAS estaría en condiciones de cumplir el requerimiento de no superar el valor límite anual de $40 \mu gPM_{10}/m^3$.
- En lo concerniente al valor límite diario de concentración recomendado para $PM_{2.5}$, $35 \mu gPM_{2.5}/m^3$ (CAFE Working Group on Particulate Matter, 2003), y a raíz de los datos diarios registrados en ALCOBENDAS, no se cumpliría el requerimiento de no superación en más del 10% de los días del año, ya que se han registrado 39 superaciones en 2001. La mayor parte de las superaciones, un 87%, se han producido entre los meses de Noviembre y Febrero durante episodios antropogénicos locales. Sólo 2 de las superaciones han podido relacionarse con aportes naturales de polvo Norteafricano.
- El estudio de la composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ realizado con las muestras obtenidas en ambos emplazamientos de medida, ha permitido determinar que el compuesto más abundante obtenido con diferencia en ambas fracciones granulométricas ha sido el carbono

no-mineral, $C_{\text{no-mineral}}$. El resto de los componentes más abundantes han sido sulfato no-marino nmSO_4^{2-} , SiO_2 , CO_3^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , y en menor medida Fe y Ca. Esto es indicativo del origen mayoritariamente antrópico del material particulado registrado en Madrid, aunque con aportes significativos de partículas de naturaleza mineral. Los componentes $C_{\text{no-mineral}}$, nmSO_4^{2-} y NH_4^+ de naturaleza antrópica, han estado contenidos en su mayor parte en la fracción de tamaño fina, $\text{PM}_{2.5}$, mientras que SiO_2 , CO_3^{2-} , Fe y Ca asociados a partículas de origen mineral, lo han estado a la fracción gruesa, $\text{PM}_{2.5}\text{-PM}_{10}$. El NO_3^- por su parte ha presentado una distribución granulométrica intermedia entre las fracciones de tamaño fina y gruesa.

- En $\text{PM}_{2.5}$ la mayor parte del SO_4^{2-} y del NO_3^- ha estado neutralizado por NH_4^+ , 91% de SO_4^{2-} y 30% de NO_3^- en ESCUELAS AGUIRRE y 96% de SO_4^{2-} y 79% de NO_3^- en ALCOBENDAS. En términos relativos se han formado más partículas de sulfato y nitrato amónico en ALCOBENDAS que en ESCUELAS AGUIRRE. Este hecho se relaciona con una mayor actividad fotoquímica atmosférica en el exterior del núcleo urbano de Madrid y en el eje NE - SW de la cuenca, por efecto de los ciclos diarios de viento locales. En PM_{10} estos valores se han reducido ya que en promedio se ha asociado a NH_4^+ el 67% de SO_4^{2-} y el 3% de NO_3^- en ESCUELAS AGUIRRE y el 94% de SO_4^{2-} y el 56% de NO_3^- en ALCOBENDAS. Ello indica que en la fracción gruesa la neutralización de estos componentes ácidos ha debido producirse en mayor medida por otros cationes y que el sulfato amónico ha sido más abundante que el nitrato amónico. Como además la formación de nitrato amónico está supeditada a la neutralización previa por NH_4^+ de todo el SO_4^{2-} existente y se forma preferentemente en aquellas épocas del año en que las temperaturas no son excesivamente elevadas, el NO_3^- se encuentra en forma de nitrato cálcico principalmente y en menor medida sódico y magnésico. Estas partículas se encuentran en el rango de tamaño de las partículas gruesas. En los meses de Otoño e Invierno se produce la formación de nitrato amónico en función de la disponibilidad de NH_4^+ , mientras que en los de Primavera y Verano se genera en mucha menor medida, encontrándose el NO_3^- principalmente como ácido nítrico gaseoso.
- En un periodo de medida de varios días de duración que incluía dos procesos de transporte de polvo Norteafricano, se han detectado altos niveles de Fe y Al en la fracción insoluble del materia particulado, principalmente en los rangos de tamaño correspondientes a la fracción gruesa. Sin embargo en los rangos de tamaño submicrométricos aún hay un contenido apreciable de estos componentes.

CAPÍTULO 6. - IDENTIFICACIÓN Y CONTRIBUCIÓN DE FUENTES DE PM_{10} Y $PM_{2.5}$ EN MADRID

Una vez analizados los niveles de concentración y la composición química del material particulado obtenido en los emplazamientos de medida urbano y suburbano de la fase experimental, se ha procedido a la estimación tanto cualitativa como cuantitativa de las distintas categorías o fuentes de partículas.

En primer lugar se ha aplicado un análisis simple de contribución de fuentes para los datos de PM_{10} y $PM_{2.5}$, basado en la suma de los componentes químicos analizados considerando 5 grupos genéricos (partículas minerales, aerosol marino, compuestos inorgánicos secundarios, carbono no-mineral y metales pesados).

En el caso de la fracción de tamaño PM_{10} se ha realizado también un análisis factorial para la identificación de las fuentes y a continuación un análisis basado en la regresión multilíneal para la estimación de sus contribuciones de masa en cada muestra, según los métodos expuestos en el apartado 3.3 del Capítulo 3. Como se expuso en dicho apartado, es necesario trabajar con un número de datos superior a 50 para obtener resultados estables y coherentes (Thurston y Spengler, 1985a; Ito et al., 1986). Hay que puntualizar que en el análisis factorial sólo se han utilizado los componentes cuyas concentraciones se han obtenido directamente y no aquellos obtenidos a partir de relaciones estequiométricas como $C_{no-mineral}$, CO_3^{2-} , Al_2O_3 , SiO_2 y el sulfato no-marino y marino, $nmSO_4^{2-}$ y mSO_4^{2-} . Estos componentes no son variables independientes y habrían aparecido asociados a los factores en que estuvieran incluidos aquellos de los que se han obtenido, al estar completamente correlacionados con ellos. Por ello no pueden aportar información alguna cerca de las fuentes de partículas que se puedan derivar con esta metodología.

Para la fracción $PM_{2.5}$, no se ha podido realizar este tipo de análisis puesto que el número de muestras o datos disponibles no ha sido suficientemente elevado ni en el caso de ESCUELAS AGUIRRE, ni en el de ALCOBENDAS.

6.1 ESTUDIO SIMPLIFICADO DE CONTRIBUCIÓN DE FUENTES A LOS NIVELES DE PM_{10} Y $PM_{2.5}$.

En este apartado se ha efectuado un estudio de aporte de fuentes basado en la suma de componentes químicos para PM_{10} y $PM_{2.5}$. Para ello se han considerado las siguientes

asociaciones o grupos de componentes: **elementos minerales/crustales** (óxidos de Al y Si, carbonatos, Ca, Fe, Mg, P, K y algunos elementos traza como Ti, Mn, Sr y Ba), el carbono de naturaleza no-mineral, **C_{no-mineral}** asociado específicamente a los procesos de combustión, **compuestos inorgánicos secundarios** o **CIS** (suma de NH_4^+ , NO_3^- y nmSO_4^{2-}), **aerosol marino** (Cl^- , Na y mSO_4^{2-}) y **metales pesados** (Pb, Zn, V, Cu, Ni, Cr, Cd, As,...).

Este tipo de análisis de distribución de fuentes simple, ha sido utilizado en multitud de trabajos (Querol et al., 2001a,b; Rodríguez et al., 2001; Lenschow et al., 2001; Marcazzan et al., 2001; Viana et al., 2002; Artíñano et al., 2003) y está considerado como una buena primera aproximación a la contribución de las fuentes. Las desventajas que se presentan en comparación con otro tipo de análisis como el factorial, son que se considera que el 100% de la masa de cada componente está asociado a una sola categoría y que sólo se puede explicar en cada filtro la masa asociada a los elementos analizados, la cual va a ser en general inferior al 80% de la total (apartado 5.4 del Capítulo 5).

En las Figuras 6.1 y 6.2 se ha representado la contribución media de cada uno de los grupos de componentes considerados (minerales, marinos, inorgánicos secundarios, carbono no-mineral y metales pesados), obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS para los datos de PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente.

En el caso del PM₁₀ las mayores contribuciones han correspondido al C_{no-mineral} y a las partículas crustales, con valores muy semejantes en ambos emplazamientos, $\approx 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - 30% en ESCUELAS AGUIRRE y $8.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - 26% en ALCOBENDAS. En conjunto explican más de la mitad de la masa de PM₁₀ y reflejan por un lado el alto grado de influencia de las fuentes antropogénicas de combustión, principal fuente de las partículas de C_{no-mineral}, y por otro el de las partículas de naturaleza mineral de granulometría preferentemente gruesa, parte de las cuales pueden asociarse a la resuspensión provocada por el flujo diario de tráfico. En cuanto a los CIS, la contribución ha sido ligeramente más alta en ESCUELAS AGUIRRE, 7.6 frente a $6.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, aunque en términos relativos ha resultado ser mayor en ALCOBENDAS, 20% frente a 16%. Las partículas de aerosol marino han representado en promedio porcentajes muy reducidos de la masa de PM₁₀ en ambos emplazamientos, con valores de concentración entre 0.72 y $1.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ más altos en ALCOBENDAS que en ESCUELAS AGUIRRE.

En cuanto a los datos correspondientes a PM_{2.5}, en ambos emplazamientos la mayor contribución media a la masa ha sido de origen antrópico, es decir C_{no-mineral} y CIS. En conjunto han representado el 61% ($20.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de la masa total de PM_{2.5} en ESCUELAS AGUIRRE y el

59% (14.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en ALCOBENDAS. Estos valores son prácticamente del mismo orden que los registrados en los muestreos de PM₁₀ (Figura 6.1), lo que indica que este tipo de partículas procedentes de fuentes antropogénicas tienen tamaños comprendidos en el rango de las partículas finas.

Aunque la contribución relativa de ambas categorías ha sido muy similar, en valores absolutos ha sido más alta en ESCUELAS AGUIRRE principalmente debido al contenido de C_{no-mineral} (un 35% menos en ALCOBENDAS) asociado al tráfico y a los procesos de combustión. La diferencia en el contenido de sulfato, nitrato y amonio (CIS), ha sido sin embargo mucho menor, un 17%.

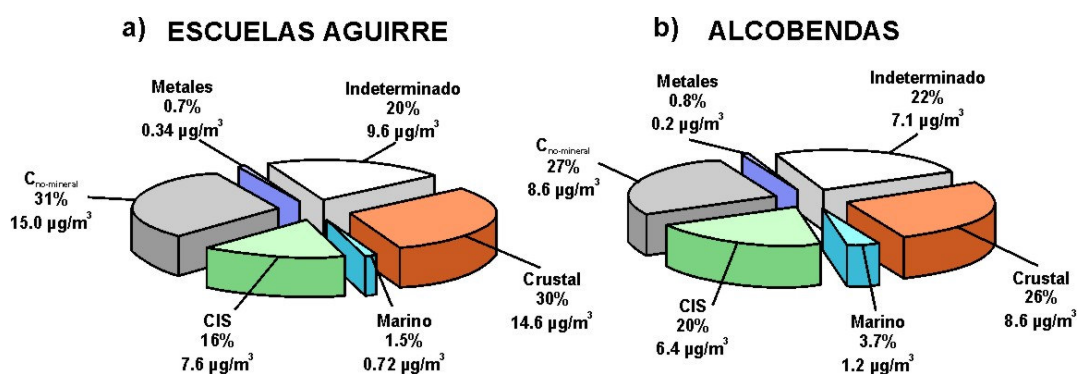


Figura 6.1. Contribución de fuentes a los niveles medios de PM₁₀ obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE (a) y ALCOBENDAS (b).

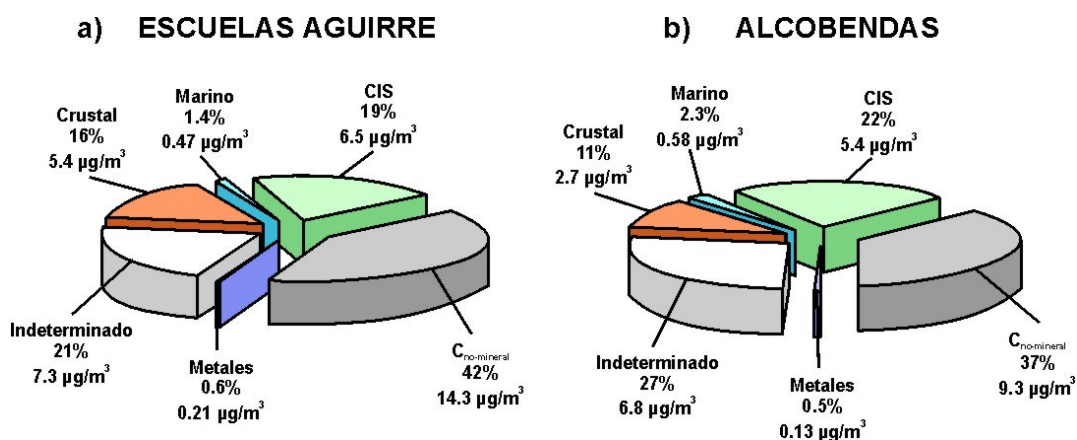


Figura 6.2. Contribución de fuentes a los niveles medios de PM_{2.5} obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE (a) y ALCOBENDAS (b).

La contribución natural, componentes de origen mineral y marino, ha sido mucho más reducida al comparar con la obtenida en PM₁₀. Sin embargo la cantidad promedio de componentes minerales obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE (5.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ha resultado ser el

doble de la obtenida en ALCOBENDAS ($2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), lo que indica una mayor incidencia de las fuentes de partículas minerales de granulometría fina. En ambos emplazamientos el conjunto de metales obtenidos ha representado en torno al 0.5% de la masa total.

Teniendo en cuenta las características de los emplazamientos de ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS y los rangos de valores medios de concentración para los distintos tipos de estaciones obtenidos en el Capítulo 4, puede considerarse que ambos puntos de medida son representativos respectivamente de un entorno urbano con tráfico rodado intenso y de un entorno suburbano de la región de Madrid. Por tanto puede interpretarse que los niveles de concentración de partículas obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE, van a representar la influencia que el tráfico ejerce en un entorno urbano de Madrid, mientras que los registrados en ALCOBENDAS representarán los niveles medios de fondo urbano en esta región.

De acuerdo con la metodología propuesta por Lenschow et al. (2001), en estas condiciones es posible asumir que las diferencias en los niveles de concentración y en la composición química del material particulado entre la estación de fondo urbano y la estación urbana, son debidas fundamentalmente a la **influencia local del tráfico** en el área metropolitana de Madrid. De esta manera puede obtenerse una estimación de los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Madrid que tienen su origen en el tráfico rodado, para las distintas categorías consideradas. En la Figura 6.3 se esquematiza el perfil horizontal de concentraciones de PM_{10} , considerando este esquema simple para el aporte de fuentes. Si se dispusiera de medidas de concentración y composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en un emplazamiento de fondo rural o regional en la cuenca aérea de Madrid, se podrían estimar las contribuciones atribuibles exclusivamente al **fondo urbano** así como las asociadas al **fondo rural o regional**. Los resultados de este estudio de contribución de fuentes se muestran en la Figura 6.4.

En consecuencia puede estimarse que las contribuciones regional y de fondo urbano suponen en conjunto el 68% de la masa de PM_{10} y el 73% de la de $PM_{2.5}$ en emplazamientos de tráfico en Madrid.

Así la contribución del tráfico (32% de la masa de PM_{10} y del 27% de la de $PM_{2.5}$) puede estimarse en $6.3 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $5.0 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ de $C_{\text{no-mineral}}$ y de $0.09 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $0.08 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ de metales traza, relacionadas con las emisiones de los tubos de escape y de abrasión de frenos, neumáticos, etc. Su aporte a los niveles de partículas de origen crustal asociadas a la resuspensión por el tráfico y a la erosión del firme sería de $5.9 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y de $2.6 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$.

El aporte correspondiente a CIS según esta metodología sería de $1.2 \mu gPM_{10}/m^3$ y $1.1 \mu gPM_{2.5}/m^3$. Sin embargo esta última contribución puede considerarse poco realista ya que los CIS no se emiten directamente por el tráfico y en su formación intervienen procesos químicos de cierta duración, así como fenómenos de transporte a lo largo de la cuenca. Por ello la cantidad de CIS con origen en las emisiones gaseosas de NO_x y SO_2 del tráfico será probablemente más alta.

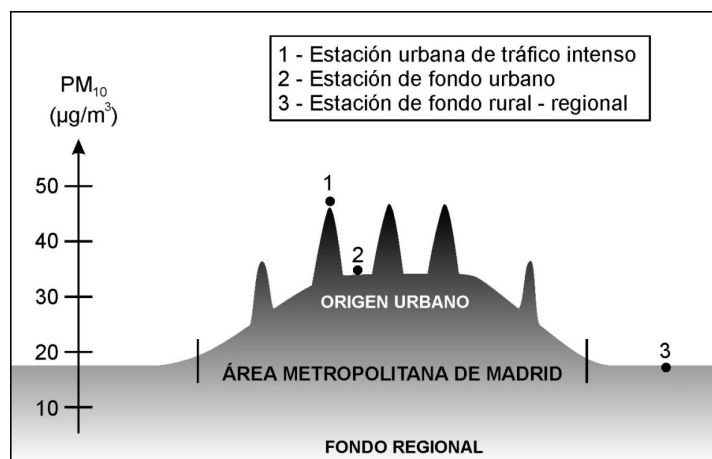


Figura 6.3. Esquema del perfil horizontal de las concentraciones de PM_{10} en Madrid, basado en un estudio de aporte de fuentes simple (adaptado de Lenschow et al., 2001).

Como era de esperar sólo un 44% de la contribución crustal al PM_{10} asociada al tráfico se concentra en el $PM_{2.5}$, aunque constituye el 80% de la de $C_{no-mineral}$ y el 89% de la de metales traza.

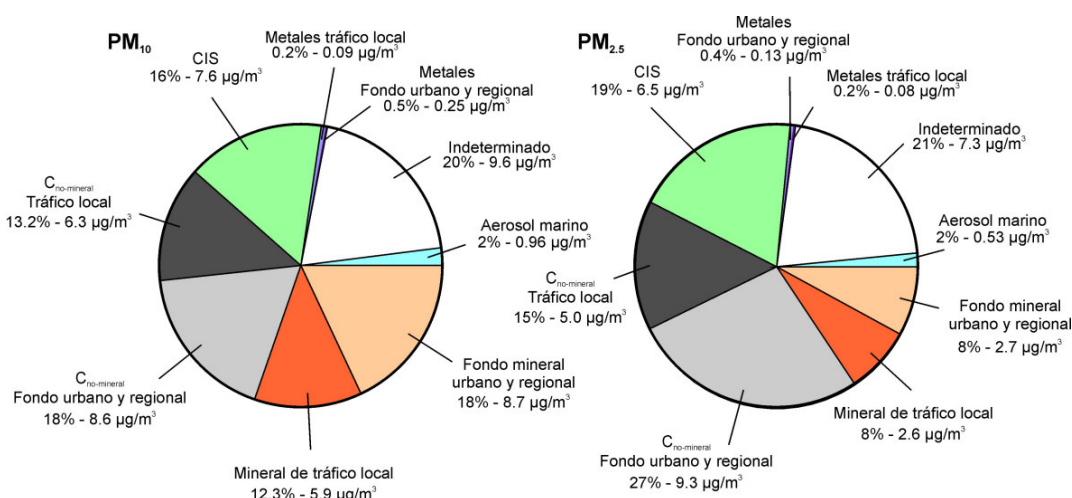


Figura 6.4. Resultados del estudio de contribución de fuentes realizado para PM_{10} y $PM_{2.5}$ en estaciones de fondo urbano y con elevado grado de influencia del tráfico en la región de Madrid.

6.2 IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE PM₁₀ EN ESCUELAS AGUIRRE.

El análisis factorial aplicado a los datos obtenidos en el entorno urbano de ESCUELAS AGUIRRE, ha dado como resultado la obtención de 4 factores con autovalores asociados mayores que 1. El conjunto de los 4 factores ha representado el 87% de la variabilidad de los datos. La matriz de cargas factoriales o "loadings" una vez efectuada la rotación ortogonal varimax se ha representado en la Tabla 6.1. En esta Tabla se han incluido las comunalidades, que como se explicó en el apartado 3.3.1.1 representan la cantidad de variabilidad de cada elemento explicada por el modelo factorial obtenido, es decir por los 4 factores linealmente independientes que han de representar las fuentes de partículas.

Las menores comunalidades se han obtenido para los componentes Sr y V. Estos metales traza, al igual que el Cr y el Ni, han estado presentes en concentraciones muy bajas en el entorno de ESCUELAS AGUIRRE, con valores muy cercanos al límite de detección analítico en la mayoría de los casos. Esto indica que en dicho entorno no había fuentes de importancia de estos componentes, por lo que gran parte de su variabilidad será debida a la falta de precisión en la medida y a factores intrínsecos, no explicables por una variabilidad común con otros componentes. Puesto que el Cr y el Ni sólo han presentado cargas factoriales relativamente elevadas de forma individual y en factores con autovalor asociado menor de 1, no han sido incluidos en el análisis final.

El primer factor representado en la Tabla 6.1, ha contenido cargas factoriales superiores a 0.8 asociadas a componentes típicamente crustales tales como Al, Mg, Ti, K y Ca. Sr y Mn han presentado también cargas relativamente elevadas (por encima de 0.66). Esto apunta al polvo mineral, como la categoría que mayor variabilidad ha explicado en los componentes de PM₁₀ obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE. En este entorno urbano, esta clase de partículas pueden tener un origen local como resultado de la resuspensión de polvo depositado en el pavimento por efecto del viento y/o de procesos convectivos asociados al calentamiento de la superficie por el sol, y también por emisiones primarias locales asociadas a actividades relacionadas con el sector de la construcción o de jardinería en el Parque del Retiro situado en las cercanías. Los procesos de transporte a media o larga distancia desde regiones fuente remotas, como las intrusiones de polvo Norteafricano, también han podido contribuir a la presencia de estos componentes. Hay que hacer notar que la composición mineral de las partículas procedentes de los desiertos del Sáhara y el Sahel, está constituida principalmente por arcillas, cuarzo, calcita y dolomita (Coude-Gaussen et al., 1987; Ganor, 1991; Avila et al., 1997) de las cuales Al, Ti y Ca son componentes mayoritarios.

También es reseñable la carga relativamente alta asociada al V, 0.52. V(III) es uno de los sustitutos clásicos del Al(III) en la estructura de las arcillas, por lo que hay que considerar que una parte del V obtenido en ESCUELAS AGUIRRE tiene un origen natural.

Tabla 6.1. Resultados del análisis factorial aplicado a los datos de PM₁₀, obtenidos en el emplazamiento urbano de ESCUELAS AGUIRRE en Madrid. Se incluye la matriz de cargas factoriales, las comunialidades de cada componente, los autovalores y la varianza total explicada por cada factor.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Comunalidades
C	0.17	0.90	-0.01	0.02	0.85
Al	0.98	0.07	-0.02	-0.01	0.96
Ca	0.84	0.47	0.09	0.09	0.95
K	0.93	0.24	0.04	0.03	0.92
Mg	0.95	0.23	0.05	0.14	0.97
Mn	0.66	0.67	0.16	0.00	0.91
Sr	0.70	0.26	0.35	0.13	0.69
Ba	0.40	0.84	0.23	0.07	0.93
Zn	0.17	0.81	0.34	0.11	0.82
V	0.52	0.19	0.57	0.24	0.69
Cu	0.26	0.89	0.24	0.03	0.92
Ti	0.94	0.21	-0.02	0.03	0.93
P	0.58	0.66	0.10	-0.15	0.80
Fe	0.55	0.79	0.16	0.05	0.95
Pb	0.19	0.91	0.23	0.04	0.92
NH₄⁺	-0.10	0.14	0.89	-0.19	0.87
SO₄²⁻	0.21	0.29	0.86	-0.01	0.87
NO₃⁻	-0.12	0.63	0.60	0.05	0.77
Cl⁻	-0.36	0.47	-0.24	0.63	0.80
Na	0.47	-0.10	0.01	0.79	0.86
Autovalores	6.89	6.53	2.76	1.21	
Varianza total explicada	34.4 %	32.6 %	13.8 %	6.1 %	86.9 %
Origen	Crustal	Tráfico	Secundario	Marino	

El segundo factor ha podido asociarse a las fuentes de combustión, principalmente el tráfico, puesto que los principales componentes asociados han sido C y Pb (cargas > 0.9). El uso de combustible con Pb ha estado permitido en nuestro país hasta Agosto de 2001, por lo que en este caso ha resultado un buen trazador de las emisiones procedentes del tráfico rodado.

Otros componentes como Cu, Ba, Zn, Fe y P han presentado una buena correlación con el Factor 2. Cu y Zn pueden estar presentes en forma de partículas por efecto de la abrasión de los neumáticos (Harrison et al., 1996; Weckwerth, 2001), aunque el Zn también ha sido considerado como un buen trazador de las emisiones de partículas de los vehículos que no utilizan combustible con Pb (Huang et al., 1994). Por su parte el Ba está relacionado con el desgaste de los frenos, junto al Cu, Fe y Mn (Hopke et al., 1980; Harrison et al., 1996;

Weckwerth, 2001). Harrison et al. (1997b) han asociado el P al factor tráfico, puesto que algunos tipos de combustible llevan aditivos que contienen a este componente.

El Mn y otros componentes típicamente crustales como Fe y Ca aparecen positivamente correlacionados con el factor tráfico con cargas variables, entre 0.79 y 0.47. La explicación estaría asociada a la resuspensión de polvo terrestre depositado en el firme por efecto del tráfico rodado.

El NO_3^- tiene una carga relativamente elevada de 0.63, como consecuencia de los procesos de oxidación de los NO_x emitidos por los tubos de escape de los vehículos que tienen lugar en la atmósfera. Probablemente represente también a las partículas de nitrato cálcico que son resuspendidas por el tráfico.

Es interesante reseñar que la carga asociada al Cl^- en este factor, 0.47, indica una correlación moderada entre ambos. La explicación está en que forma parte del $C_2H_4Cl_2$, un aditivo de la gasolina con función antidetonante, que es capaz de generar Cl particulado en las emisiones de los gases de escape, tal y como se explicó en el apartado 1.3.2 del Capítulo 1.

En esencia el factor tráfico representa las emisiones de los tubos de escape, las partículas procedentes de la abrasión de distintos componentes de los vehículos y las partículas resuspendidas por efecto del movimiento de los mismos.

El tercer factor representa la formación de sales de amonio puesto que las mayores cargas han correspondido a NH_4^+ , SO_4^{2-} y NO_3^- . Como se ha explicado en el Capítulo 5, los principales componentes inorgánicos secundarios son el sulfato y el nitrato amónico. A esta categoría se la ha denominado secundaria para diferenciarla de la de compuestos inorgánicos secundarios o CIS (suma de NH_4^+ , NO_3^- y $nmSO_4^{2-}$) utilizada en el estudio de aporte de fuentes simplificado (apartado 6.1) y que puede incluir SO_4^{2-} y NO_3^- asociado a otro tipo de cationes aparte del NH_4^+ . El V ha presentado un loading relativamente elevado, en este factor. Puesto que está considerado un buen trazador de los procesos de combustión de fuel - oil (Thurston y Spengler, 1985a), puede ser indicativo de la contribución al aerosol secundario en Madrid de las instalaciones de calefacción que utilizan este combustible, a partir de sus emisiones de SO_2 y NO_x .

El cuarto factor puede interpretarse como sal de origen marino, o aerosol marino, debido a la elevada correlación existente con el Cl^- y el Na. Pese a que Madrid no se encuentra bajo la influencia directa del aerosol marino por su localización geográfica, la advección de

masas de aire de origen Atlántico pueden transportar este tipo de aerosol. En análisis de muestras de agua de lluvia recogidas en la estación EMEP de SAN PABLO se han encontrado iones Na⁺ y Cl⁻ en cantidades apreciables, asociándose con el paso de sistemas frontales de origen Atlántico (Hernández et al., 1996). Según Grini et al. (2002) las concentraciones de aerosol marino son más altas sobre el océano Atlántico que sobre el mar Mediterráneo debido a una mayor velocidad de viento y al fuerte oleaje. Por ello ha de contemplarse la contribución de esta fuente natural a los niveles de PM₁₀ registrados en Madrid, aunque pueda ser muy reducida. Recientemente otros autores han identificado este tipo de contribuciones a los niveles de partículas registrados en Madrid (Fernández-Jiménez et al., 2003).

6.3 IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE PM₁₀ EN ALCOBENDAS.

El análisis factorial llevado a cabo con las muestras analizadas obtenidas en ALCOBENDAS se ha representado en la Tabla 6.2. En este caso se ha utilizado un número más alto de muestras (84 frente a las 67 de ESCUELAS AGUIRRE) y también más componentes. Sin embargo al igual que en ESCUELAS AGUIRRE aquellos componentes que estaban presentes en forma de trazas y que no contribuían a identificar fuentes de partículas, no se han incluido en el análisis. Como resultado se han derivado 5 factores o categorías de partículas.

El primer factor, aquel que ha explicado más variabilidad del conjunto de elementos químicos estudiado, se ha identificado como partículas de naturaleza crustal o mineral. Típicos elementos crustales como Al, Ti, Mg, Ca, Fe y Mn, han presentado los mayores valores de las cargas de este factor, pudiendo asociarse tanto a aportes crustales de origen local como de áreas remotas (ligado a los aportes de polvo Norteafricano). La contribución local tiene su origen en la resuspensión de material particulado mineral por efecto del viento o de procesos convectivos, o en emisiones primarias locales asociadas por ejemplo a actividades de jardinería en el parque anexo a la estación. El SO₄²⁻ ha presentado una carga relativamente elevada, 0.48, lo que puede estar relacionado con partículas minerales de CaSO₄ (sulfato cálcico dihidratado), proveniente del yeso presente en el cemento de las calzadas, o de alguna actividad relacionada con el sector de la construcción.

El perfil químico del segundo factor ha correspondido al tráfico rodado, a tenor de la alta correlación existente con los elementos y metales típicos de esta fuente. Como se ha explicado en el caso de ESCUELAS AGUIRRE, carbono, nitratos, Pb, Zn y Sb son componentes característicos de los procesos de combustión de los motores, Sb, Zn y Cu de los de abrasión de los neumáticos y Fe, Ba, Mn de los frenos, (Hopke et al., 1980; Huang et al., 1994; Harrison et al., 1996; Weckwerth, 2001). Este factor ha explicado el 23.5 % de la

varianza total y se puede decir que en la estación de ALCOBENDAS el factor tráfico, ha representado junto al crustal la mayor fuente de variabilidad de PM₁₀.

Tabla 6.2. Resultados del análisis factorial aplicado a los datos de PM₁₀, obtenidos en el emplazamiento semiurbano de ALCOBENDAS en Madrid. Se incluye la matriz de cargas factoriales, las comunialidades de cada componente, los autovalores y la varianza total explicada por cada factor.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Comunalidades
C	0.24	0.92	0.02	0.07	0.11	0.92
Al	0.97	0.03	0.01	0.06	0.04	0.95
Ca	0.83	0.42	0.09	0.23	0.04	0.92
K	0.92	0.27	0.08	0.10	0.15	0.96
Na	0.29	-0.09	0.88	0.08	0.05	0.88
Mg	0.91	0.04	0.29	0.20	0.04	0.95
Fe	0.82	0.53	0.05	0.08	0.06	0.96
P	0.69	0.36	-0.02	-0.21	0.21	0.68
SO ₄ ²⁻	0.48	0.15	0.02	0.08	0.78	0.87
NO ₃ ⁻	0.03	0.81	0.17	0.08	0.34	0.81
Cl ⁻	-0.03	0.21	0.86	0.02	-0.24	0.85
NH ₄ ⁺	0.06	0.20	-0.21	-0.07	0.89	0.89
Li	0.81	-0.01	-0.01	-0.14	0.23	0.72
Ti	0.93	0.19	0.05	0.15	0.00	0.92
V	0.71	0.29	0.06	0.37	0.00	0.73
Cr	0.23	0.19	0.14	0.80	-0.02	0.75
Mn	0.82	0.51	0.06	0.11	0.12	0.96
Co	0.91	0.20	-0.02	0.16	0.06	0.90
Ni	0.49	0.36	-0.04	0.56	0.02	0.69
Cu	0.40	0.76	-0.02	-0.23	0.15	0.82
Zn	0.16	0.69	-0.01	0.22	-0.14	0.57
Ga	0.94	0.08	0.04	-0.11	0.09	0.91
As	0.32	0.72	-0.01	0.24	0.19	0.71
Rb	0.92	0.19	0.00	0.18	0.09	0.93
Sr	0.88	0.23	0.15	0.19	0.00	0.89
Cd	0.10	0.79	0.17	0.20	0.14	0.72
Sb	0.21	0.86	-0.04	-0.01	-0.11	0.80
Ba	0.31	0.61	0.12	-0.29	0.01	0.58
Pb	0.00	0.75	-0.13	0.36	0.08	0.71
Autovalores	11.6	6.8	1.8	1.9	1.9	
Varianza total explicada	39.9 %	23.5 %	6.3 %	6.4 %	6.5 %	82.6 %
Origen	Crustal	Tráfico	Marino	Industrial	Secundario	

El tercer factor sólo ha explicado un 6% de la varianza y ha correspondido sin ninguna duda al aerosol marino, tal y como se explica por las altas contribuciones de los elementos Cl⁻ y Na. El Mg ha presentado una contribución moderada, ya que el aerosol marino puede estar compuesto también por partículas de CIMg (Harrison y van Grieken, 1998). Como se ha comentado esta fuente está asociada al paso de frentes de origen Atlántico, que transportan aerosol marino en origen. Por eso su contribución a los niveles de PM₁₀ medidos en la región de Madrid no han sido cuantitativamente importantes ni continuos.

En cuanto al siguiente factor, se ha relacionado con fuentes emisoras de tipo industrial como se deduce de las altas cargas relativas de ciertos metales, principalmente el Cr, Ni, V y Pb. Puede interpretarse como una contribución de carácter local asociada al polígono industrial situado al sur de la estación de muestreo, en el que están ubicados varios talleres mecánicos y de cromados así como una pequeña fundición de Zn y algunas empresas de fabricación de rodamientos y piezas metálicas.

El último factor o fuente identificada se ha relacionado con componentes inorgánicos de origen secundario, fundamentalmente el sulfato amónico, ya que los elementos de mayor carga han sido el NH_4^+ , el SO_4^{2-} y en mucha menor medida el NO_3^- . Explica un 6% de la varianza y refleja la importancia de este tipo de contribuciones en el área de ALCOBENDAS tal y como se ha comentado con anterioridad, por estar situada en una zona de influencia directa de las emisiones originadas en el núcleo urbano de Madrid.

6.4 CONTRIBUCIÓN DE LAS FUENTES A LOS NIVELES DE PM_{10} .

Una vez identificados las principales fuentes que han afectado a los niveles de PM_{10} en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS, ha sido posible obtener su contribución cuantitativa para cada muestra diaria, por medio de un análisis basado en la regresión multilíneal (Thurston y Spengler, 1985a; Pio et al., 1991; Harrison et al., 1996).

Según se explicó en el apartado 3.3.1 del Capítulo 3 se han calculado las puntuaciones absolutas de cada muestra diaria asociadas a cada factor (ecuación 3.29). Posteriormente se ha efectuado una regresión multilíneal escalonada o por pasos utilizando los valores de concentración diarios de PM_{10} como variable dependiente y los de las puntuaciones absolutas como independientes.

Los resultados del proceso de selección de variables independientes, han mostrado que en ESCUELAS AGUIRRE el modelo multilíneal obtenido finalmente ha incluido a todas las variables posibles o fuentes (Salvador et al., 2004). El coeficiente ajustado de determinación múltiple R_a^2 (Neter et al., 1990) indica que el modelo obtenido ha explicado el 95% de la variabilidad de los datos de PM_{10} . En ALCOBENDAS de nuevo se han incluido a todas las variables independientes en el proceso de selección de variables por pasos sucesivos. El coeficiente R_a^2 ha resultado ser de nuevo muy elevado, 96%.

En ambos casos la selección de variables, inclusión o eliminación, a partir de las pruebas F parciales se ha realizado para un nivel de confianza del 99%.

También se ha llevado a cabo un análisis de residuos (Neter et al., 1990) para verificar la idoneidad de aplicar un modelo de regresión multilíneal de error normal. Como residuo se entiende la diferencia entre el valor observado de la variable dependiente y el predicho por el modelo obtenido. Para comprobar la relación lineal entre la variable dependiente y las independientes, la constancia de la varianza de los residuos (homocedasticidad) y la inexistencia de correlación temporal entre los mismos, se han representado los valores de los residuos estandarizados frente a los de cada variable independiente, frente a los de PM_{10} predichos por el modelo y frente al tiempo. En todos los casos se ha obtenido una representación de puntos aleatoria alrededor del eje x, es decir del valor de residuo 0.

En la Figura 6.5 puede apreciarse la excelente correlación existente entre los valores de concentración experimentales y los obtenidos con el modelo multilíneal, para ambos grupos de datos.

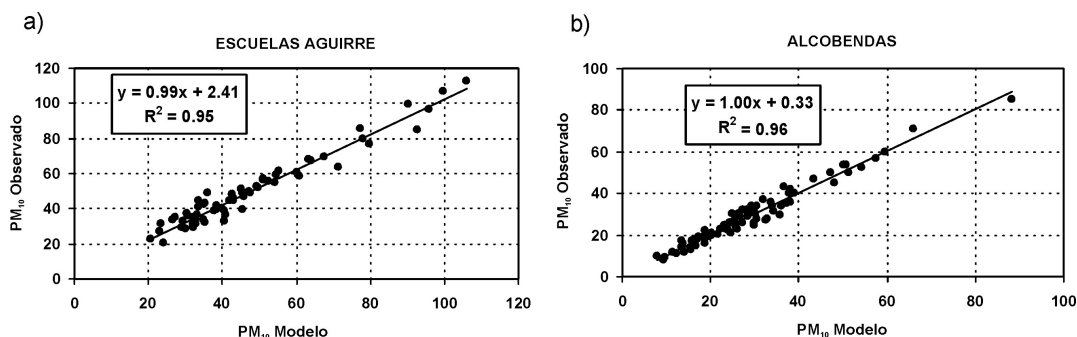


Figura 6.5. Comparación entre los datos de PM_{10} en $\mu g/m^3$ obtenidos con el modelo multilíneal y en las campañas de medida en ESCUELAS AGUIRRE (a) y ALCOBENDAS (b).

Los coeficientes de la ecuación de regresión obtenidos han permitido calcular las contribuciones de las fuentes a la masa de PM_{10} de cada filtro. Los valores medios de concentración de PM_{10} asociados a cada fuente identificada, se han representado en la Figura 6.6.

En promedio el tráfico ha sido la principal fuente de PM_{10} en ESCUELAS AGUIRRE, con un 48% de masa asociada. Las categorías mineral y secundaria han contribuido respectivamente a un 26 y a un 18% de la masa de PM_{10} , mientras que el aerosol marino únicamente ha representado el 3% de la misma. Finalmente un 5% de la masa, $2.4 \mu g/m^3$, ha estado asociada a otro tipo de fuentes u orígenes no identificados por el análisis factorial.

En ALCOBENDAS el tráfico ha sido de nuevo la fuente que más ha contribuido a la masa media total de PM_{10} registrada con un 34%, aunque en valores absolutos ha resultado ser

menos de la mitad de la concentración obtenida en ESCUELAS AGUIRRE, 10.7 frente a 23.5 $\mu g/m^3$. Las contribuciones crustal y secundaria han sido un 25% más bajas en ALCOBENDAS que en ESCUELAS AGUIRRE, aunque en porcentaje relativo han sido ligeramente superiores. Las menores contribuciones han correspondido a las categorías de origen industrial y marino con un 6% de la masa de PM_{10} asociada respectivamente. En este emplazamiento únicamente un 1% de la masa, 0.33 $\mu g/m^3$, no ha sido asociada a ninguna de las fuentes identificadas.

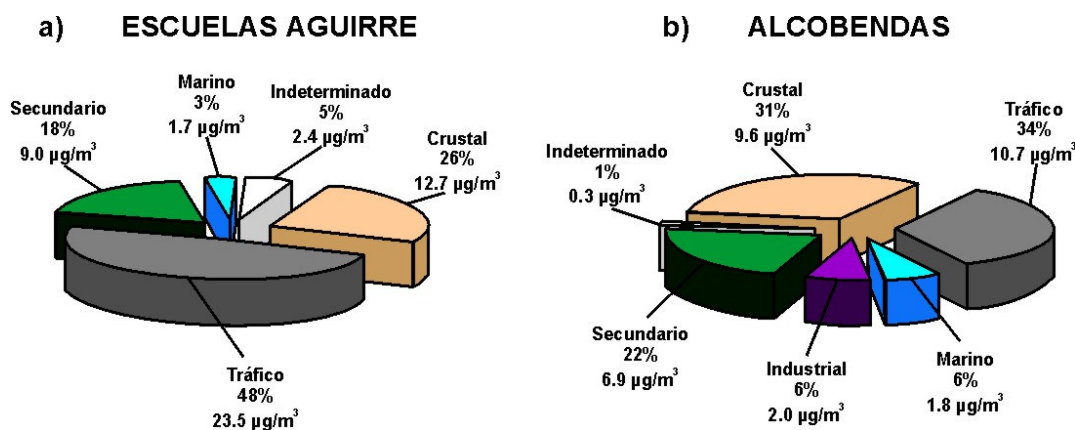


Figura 6.6. Contribución de fuentes a los niveles medios de PM_{10} obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE (a) y ALCOBENDAS (b).

Considerando la diferencia entre la contribución estimada del tráfico en el emplazamiento urbano y en el suburbano, 12.8 $\mu gPM_{10}/m^3$, resulta ser un valor del mismo orden que el obtenido en el análisis simplificado (Figura 6.4) correspondiente a la suma de $C_{no-mineral}$, partículas minerales y metales asociadas al tráfico local, 12.3 $\mu gPM_{10}/m^3$. Por ello es posible considerar como correctas dichas contribuciones estimadas para el tráfico local.

6.5 PERFILES QUÍMICOS DE LAS FUENTES DE PM_{10} .

Una vez determinadas las contribuciones de masa de las fuentes a cada muestra diaria de PM_{10} , ha sido posible obtener los perfiles químicos de dichas fuentes empleando de nuevo el análisis de regresión multilíneal, tal y como se expuso en el apartado 3.3.1 del Capítulo 3.

Se considera perfil químico de una fuente al contenido medio porcentual en masa de cada elemento asociado la misma. Estos valores se obtienen para cada uno de los componentes químicos de PM_{10} , efectuando una regresión multilíneal por pasos tomando como variable dependiente la concentración de cada uno de estos componentes en cada muestra y como independientes las correspondientes contribuciones de las fuentes, obtenidas anteriormente. Los coeficientes de la regresión obtenidos, representarán el contenido del elemento en cada fuente y

a través de ellos se pueden obtener los valores porcentuales medios de concentración de cada elemento asociados a cada una de ellas (ecuación (3.39)).

En las Tablas 6.3 y 6.4 se han representado los perfiles químicos de las fuentes de PM₁₀ identificadas en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS. Hay que recordar que en ALCOBENDAS se han analizado bastantes más componentes que en ESCUELAS AGUIRRE. Sólo aparecen los valores obtenidos a partir de los coeficientes de la regresión, asociados a las variables incluidas en el modelo tras el proceso de selección de variables. El proceso sucesivo de inclusión o eliminación de variables llevado a cabo a partir de las pruebas F parciales, se ha realizado para un nivel de confianza del 99%. En general cada componente sólo ha presentado contribuciones significativas de masa en 2 o 3 fuentes, aunque hay excepciones como en el caso del Ca en ESCUELAS AGUIRRE o del C, SO₄²⁻ y Ni en ALCOBENDAS. Se han incluido también los intervalos de confianza del 99% para cada estimación, también en porcentaje de masa, obtenidos a partir de los intervalos de confianza correspondientes a las estimaciones de los coeficientes de la regresión. En este apartado se han desarrollado asimismo análisis de residuos, para verificar la validez de los modelos multilíneales.

El análisis de ambas tablas ha permitido extraer los resultados expuestos a continuación.

El Al ha sido el componente más representativo de la categoría crustal en ambos emplazamientos, dado que más del 80% de su masa ha estado asociada a la misma. El Ti también ha presentado contribuciones muy altas y similares, alrededor del 73%, en esta categoría en los dos puntos de medida. En ALCOBENDAS las contribuciones del Li y el Ga han sido también muy elevadas, rondando el 80%.

Una serie de componentes minerales típicos han presentado contribuciones moderadamente altas y variables a la categoría crustal. De este modo entre un 48 y un 68% de la masa de Ca, Sr, K, Mg en ESCUELAS AGUIRRE, y entre un 45 y un 66% a los niveles de Ba, V, Fe, K, Mn, Rb, Mg, Co y Sr en ALCOBENDAS, se han asociado a esta categoría.

Llama la atención el que ciertos componentes de naturaleza típicamente mineral, como el Ca o el Fe, sólo han tenido asociada alrededor de un 50% de su masa en este factor. El Fe incluso ha tenido una contribución mucho menor en ESCUELAS AGUIRRE, 29%. Este hecho puede explicarse debido a que Ca y Fe son componentes mayoritarios del polvo de origen local, el cual puede ser resuspendido o introducido en la atmósfera por efecto del tráfico, lo que explicaría el que tengan contribuciones de masa elevadas en este factor (37% de Ca y 59% de

Fe en ESCUELAS AGUIRRE y 28% de Ca y 39% de Fe en ALCOBENDAS). Además el Fe también se origina por la abrasión de los frenos y otros componentes internos de los vehículos.

Tabla 6.3. Valores de contribución de masa (en %) de PM_{10} y de los diferentes elementos y componentes analizados, atribuidos a cada una de las fuentes identificadas en **ESCUELAS AGUIRRE**. Se incluyen los intervalos de confianza del 99%.

	Crustal	Tráfico	Secundario	Marino
PM_{10}	26 ± 3	48 ± 5	18 ± 4	3 ± 2
C	11 ± 6	82 ± 7		
Al	84 ± 4	10 ± 5		
Ca	48 ± 4	37 ± 5	6 ± 4	6 ± 4
K	68 ± 6	22 ± 6		
Mg	68 ± 4	22 ± 5		10 ± 4
Mn	38 ± 5	53 ± 7	10 ± 6	
Sr	56 ± 13	26 ± 16	20 ± 14	
Ba	22 ± 4	60 ± 5	12 ± 5	
Zn	10 ± 9	68 ± 11	22 ± 9	
V	38 ± 9	18 ± 11	38 ± 9	
Cu	15 ± 5	71 ± 6	14 ± 5	
Ti	72 ± 6	27 ± 6		
P	32 ± 7	50 ± 8	12 ± 7	
Fe	29 ± 4	59 ± 4	9 ± 4	
Pb	7 ± 6	82 ± 6	15 ± 7	
NH_4^+		27 ± 7	75 ± 6	
SO_4^{2-}	13 ± 5	32 ± 6	56 ± 6	
NO_3^-		72 ± 12	34 ± 12	
Cl⁻		46 ± 19		49 ± 16
Na	32 ± 7		8 ± 7	55 ± 8

Parte de la masa de Na aparece además asociada a la categoría crustal en ambos emplazamientos debido quizás a su presencia en forma de feldespatos o de partículas de $NaSO_4$. El 13% de la masa de SO_4^{2-} en ESCUELAS AGUIRRE y el 21% en ALCOBENDAS, corresponde a partículas de origen crustal, lo que apoya la posible existencia de $NaSO_4$ y/o de $CaSO_4$. Como se ha comentado con anterioridad las partículas de $CaSO_4$ pueden tener su origen en el yeso presente en el cemento del firme o de paredes y construcciones, que por procesos de abrasión llegan a formar parte del polvo local depositado en las superficies.

El C ha tenido entre un 11 y un 14% de su masa asociada a la categoría crustal, lo que puede interpretarse como que parte de la misma está presente en forma de carbonatos, como se había supuesto en un principio.

El factor tráfico ha presentado elevadas contribuciones de masa a componentes asociados a procesos de combustión como C, NO_3^- y ciertos metales pesados. Así en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS, el 82% y el 54% del C se han asociado

respectivamente a las emisiones del tráfico. Es indicativo de la mayor influencia de esta fuente de partículas en el entorno urbano de ESCUELAS AGUIRRE.

Tabla 6.4. Valores de contribución de masa (%) de PM₁₀ y de los diferentes elementos y componentes analizados, atribuidos a cada una de las fuentes identificadas en **ALCOBENDAS**. Se incluyen los intervalos de confianza del 99%.

	Crustal	Tráfico	Marino	Industrial	Secundario
PM₁₀	31 ± 3	34 ± 3	6 ± 5	6 ± 2	22 ± 5
C	14 ± 5	54 ± 5		7 ± 4	21 ± 9
Al	90 ± 5			6 ± 4	
Ca	54 ± 5	28 ± 6		14 ± 5	
K	57 ± 4	18 ± 4		6 ± 4	17 ± 6
Na	15 ± 7		88 ± 10		
Mg	61 ± 5		26 ± 7	11 ± 5	
Fe	56 ± 4	39 ± 4		4 ± 3	
P	38 ± 9	24 ± 10			33 ± 13
SO₄²⁻	21 ± 5	7 ± 5		4 ± 3	65 ± 7
NO₃⁻		70 ± 13			35 ± 16
Cl⁻		15 ± 6	80 ± 8		
NH₄⁺	5 ± 4	12 ± 6			82 ± 8
Li	80 ± 14				24 ± 16
Ti	73 ± 6	14 ± 6		11 ± 6	
V	50 ± 10	20 ± 11		24 ± 10	
Cr	18 ± 9		17 ± 13	56 ± 9	
Mn	57 ± 5	38 ± 5		5 ± 4	
Co	65 ± 7	15 ± 8		10 ± 7	
Ni	26 ± 8	19 ± 9		28 ± 8	19 ± 12
Cu	25 ± 8	54 ± 9			20 ± 12
Zn		82 ± 23		21 ± 20	
Ga	77 ± 7	7 ± 6			18 ± 10
As	24 ± 12	58 ± 13		14 ± 11	
Rb	58 ± 5	14 ± 6		10 ± 5	14 ± 8
Sr	66 ± 7	17 ± 8		13 ± 7	
Cd		63 ± 13	23 ± 16	12 ± 11	
Sb	18 ± 12	80 ± 13			
Ba	45 ± 8	57 ± 10			
Pb		74 ± 19		30 ± 16	

Gran parte de la masa de ciertos metales como Pb, Zn, Cu, Ba, Sb, Cd y As, asociados a emisiones de tubos de escape o a abrasión de frenos y neumáticos corresponden a este factor. Dichas contribuciones han sido superiores al 50% en todos los casos y en algunos han superado el 80%.

Casi tres cuartas partes de la masa de NO₃⁻, el 72 y el 70% en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente, están asociadas al tráfico lo que indica que principalmente se forma rápidamente a partir de las emisiones de NO_x procedentes de los vehículos (Harrison et al., 1997b). El hecho de que el NO₃⁻ aparezca asociado mayoritariamente a la fuente tráfico

respecto de la secundaria se debe a que, como se expuso con detalle en el Capítulo 5, tiende a asociarse con otro tipo de cationes como Ca^+ , Mg^+ y Na^+ , a partir de reacciones con partículas de origen mineral y marino, especialmente en la época de verano.

Es importante resaltar que este parece ser un resultado común obtenido en otras zonas de España (Querol et al., 2001; Rodríguez et al., 2002a) y Portugal (Almeida et al., 2003), lo que resulta un hecho específico de la Península Ibérica con respecto a otros países de Europa. La neutralización de especies ácidas secundarias por NH_4^+ y $NaCl$ es un hecho relativamente bien estudiado y asumido (Harrison y Pio, 1983a,b; Harrison y Kitto, 1990; Harrison et al., 1994, 1995; Harrison y van Grieken, 1998). Sin embargo la importancia de los procesos de neutralización de especies ácidas por compuestos de naturaleza mineral no está suficientemente estudiada, y en el caso de Madrid parecen ser especialmente relevantes en la formación de compuestos asociadas al NO_3^- .

Este tipo de partículas formadas podrían depositarse en el firme y posteriormente ser resuspendidas en la atmósfera por el paso del tráfico, lo que explicaría el que una parte de la masa de NO_3^- , Ca y Mg esté asociada a factor, como ocurre con otros componentes minerales como el Mn o el Fe .

En cuanto al factor secundario ha contribuido a elevados niveles de NH_4^+ (75% y 82% en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente) y SO_4^{2-} (56% y 65% en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente) y en menor medida a los de NO_3^- (34% y 35% en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente). Claramente corresponde a compuestos secundarios del tipo $(NH_4)_2SO_4$ y NH_4NO_3 , los cuales como se ha explicado con anterioridad son los más abundantes e importantes presentes en la atmósfera en forma de partícula. Confirmando los resultados obtenidos en el estudio de balance iónico desarrollado en el Capítulo 5, el compuesto $(NH_4)_2SO_4$ ha sido más abundante que el NH_4NO_3 en Madrid.

En ALCOBENDAS se ha encontrado que un mayor contenido de Cl^- y Na ha estado asociado a la categoría marina, con respecto a los resultados obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE. Esto es debido a mayores aportes de aerosol marino durante los días en que se han efectuado muestreos en ALCOBENDAS lo cual es un factor puramente meteorológico y a la menor influencia del tráfico, la otra fuente importante de Cl^- , en este emplazamiento suburbano lo que constituye un factor de influencia antrópica.

Por último el factor industrial obtenido en ALCOBENDAS ha contribuido entre un 21 y un 56% a los niveles metales como Zn, V, Ni y Cr y en un 7% a los niveles de C lo que indica la existencia de procesos de combustión asociados a la emisión de dichos metales.

6.6 EVOLUCIÓN ESTACIONAL DE LAS FUENTES DE PM₁₀ Y PM_{2.5} EN MADRID.

En esta apartado se ha analizado la evolución y los niveles de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} asociados a las distintas fuentes a lo largo del año. En el caso del PM₁₀ se han considerado las fuentes identificadas a partir del análisis factorial y los datos de concentración diarios obtenidos con el análisis de regresión multilíneal (Apartados 6.2, 6.3 y 6.4). Para el PM_{2.5} se han utilizado los resultados del estudio de aporte de fuentes simplificado basado en la suma de componentes químicos (Apartado 6.1).

En primer lugar se han indicado en la Tabla 6.5 los valores medios de las fuentes de PM₁₀, obtenidos en las distintas épocas del año. Por su parte en la Figura 6.7 se muestran las series temporales obtenidas de valores diarios de contribución de las distintas fuentes de PM₁₀, expresados como porcentajes.

Tabla 6.5. Niveles medios estacionales de las contribuciones de fuentes (µg/m³) de PM₁₀ identificadas en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS.

	PM ₁₀ - ESCUELAS AGUIRRE			
	Crustal	Tráfico	Secundario	Marino
Invierno	13.73	33.66	6.03	2.33
Primavera	6.24	20.24	6.22	2.02
Verano	19.65	14.64	11.42	1.30
Otoño	9.82	28.46	10.77	1.49

	PM ₁₀ - ALCOBENDAS				
	Crustal	Tráfico	Secundario	Marino	Industrial
Invierno	5.71	17.58	6.80	1.91	3.24
Primavera	7.34	5.39	6.94	1.61	2.88
Verano	16.75	5.55	8.01	1.62	1.02
Otoño	9.03	15.20	6.69	2.05	1.07

Las contribuciones crustales más abundantes han tenido lugar en los meses de verano y esporádicamente durante la ocurrencia de episodios de intrusión de polvo desértico Norteafricano, a lo largo del año (Artiñano et al., 2003). Estos episodios están señaladas con flechas negras en la Figura 6.7 y han tenido lugar en el periodo de Verano y en los meses de Marzo y Octubre.

En ESCUELAS AGUIRRE la contribución media crustal durante el periodo de Invierno ha sido más elevada que en Otoño o Primavera (Tabla 6.5). Esto es debido a que en alguno de los episodios antropogénicos locales que tuvieron lugar en el mismo, dicha contribución crustal aunque resulto ser menor que las asociadas al tráfico o a las partículas secundarias, fue relativamente elevada. En este periodo además tuvo lugar una intrusión indirecta de polvo Norteafricano, durante la primera quincena de Marzo.

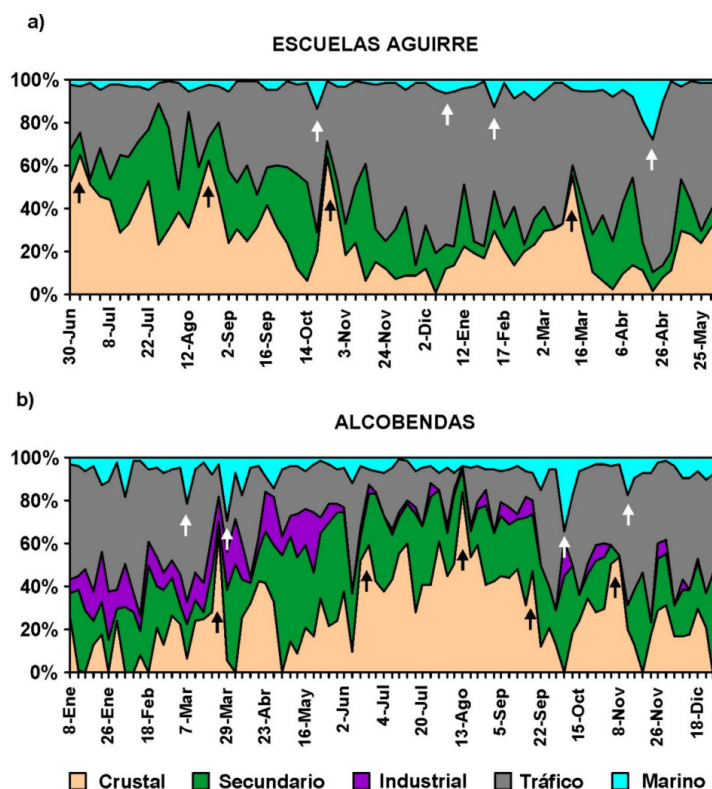


Figura 6.7. Series temporales de contribución de fuentes en %, a los niveles de PM₁₀ obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE (a) y ALCOBENDAS (b). Las flechas negras indican los episodios de intrusión de polvo Africano identificados, y las blancas los máximos en las series de aerosol marino coincidentes con advecciones de masas de aire de origen Atlántico.

La fracción de masa de PM₁₀ asociada al tráfico ha presentado una tendencia estacional típica de entornos urbanos, con valores elevados en el periodo de Otoño - Invierno y más reducidos en los meses de Julio y Agosto debido a un menor volumen de tráfico diario por ser periodo vacacional y a un mayor espesor de la capa de mezcla en esta época del año. Se ha observado la misma tendencia tanto en el emplazamiento urbano como en el suburbano. Sin embargo las contribuciones tanto absolutas como relativas en el periodo de Otoño - Invierno en ESCUELAS AGUIRRE han sido más altas en comparación con las obtenidas en ALCOBENDAS (Figura 6.7 y Tabla 6.5). Los valores máximos o picos en la serie de tráfico, se

han producido durante episodios antropogénicos en condiciones de fuerte estabilidad atmosférica, como los descritos en el Capítulo 4 y en Artíñano et al. (2003, 2004).

En lo que se refiere a las partículas secundarias de sulfato y nitrato amónico, han alcanzado los valores más altos en ambos emplazamientos durante el periodo de Verano. Esto es debido a la relación entre la formación de este tipo de componentes y la actividad fotoquímica de la atmósfera, más alta en Verano que durante el resto del año, como ya ha sido comentado en el Capítulo 5. Sin embargo también se han detectado valores pico puntuales en las series durante episodios locales antropogénicos en los meses de Invierno. Aunque en ALCOBENDAS es menor la concentración de estas sales en valores absolutos, la contribución porcentual es mayor que en ESCUELAS AGUIRRE.

En referencia al aerosol marino puesto que ha tenido su origen en masas de aire de origen Atlántico transportadas por los sistemas frontales que cruzan la Península, ha presentado valores máximos en Invierno y Primavera en ESCUELAS AGUIRRE y en Otoño e Invierno en ALCOBENDAS. La mayor frecuencia de procedencia de las masas de aire desde los distintos sectores del Atlántico a la cuenca aérea de Madrid (Figura 5.10) explicaría que exista un valor de fondo ligeramente superior a 1 µgPM₁₀/m³.

En la Figura 6.7 se han indicado con flechas blancas los máximos relativos en las series de aerosol marino, asociados al paso de frentes Atlánticos identificados durante ambos periodos de medida. Durante los meses de verano el paso de frentes ha sido mucho menos frecuente, lo que unido a una posible pérdida de Cl⁻ por volatilización en forma de HCl gaseoso según la reacción [5.3], da una idea de por qué los valores han sido inferiores a los registrados en el resto de las estaciones. Como en esta época los factores crustal y secundario han alcanzado los valores más altos, ello explica que el Cl⁻ haya presentado cargas negativas en estos factores (Tablas 6.1 y 6.2).

La contribución relativa a la masa total de PM₁₀ de las emisiones de origen industrial en ALCOBENDAS no han sido demasiado relevantes, representando apenas un 6% en promedio de dicha masa. Este tipo de contribuciones no han presentado un patrón estacional claro puesto que se ha tratado de impactos ocasionales más evidentes en episodios locales bajo condiciones de estancamiento atmosférico. Sin embargo parece que en Verano han sido muy reducidas.

En cuanto a la variación estacional de las contribuciones de fuentes a los niveles de PM_{2.5}, en la Tabla 6.6 se han presentado los valores medios por estación de dichas contribuciones. No se han representado las series temporales de valores diarios de concentración

de las distintas fuentes de PM_{2.5}, ya que al contener menos datos que las de PM₁₀ no han resultado ser muy representativas.

El C_{no-mineral} y los metales pesados han presentado sus valores medios más altos en Otoño e Invierno en ambos emplazamientos, por los mayores niveles de emisión de partículas de fuentes de combustión en estos periodos y la menor capacidad dispersiva de la atmósfera durante los mismos.

Tabla 6.6. Niveles medios estacionales de las contribuciones de fuentes (µg/m³) de PM_{2.5} en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS (CIS, compuestos inorgánicos secundarios).

PM _{2.5} - ESCUELAS AGUIRRE					
	Crustal	Marino	CIS	C _{no-mineral}	Metales
Invierno	6.81	0.66	4.92	15.97	0.254
Primavera	2.92	0.44	5.41	11.21	0.135
Verano	7.58	0.41	7.78	10.08	0.160
Otoño	4.54	0.41	7.87	21.43	0.304

PM _{2.5} - ALCOBENDAS					
	Crustal	Marino	CIS	C _{no-mineral}	Metales
Invierno	1.82	0.61	8.22	15.99	0.150
Primavera	2.53	0.47	2.56	6.59	0.092
Verano	4.26	0.56	5.18	8.42	0.124
Otoño	1.94	0.62	4.55	11.60	0.134

Los CIS han alcanzado mayores valores en Verano y Otoño en ESCUELAS AGUIRRE y en Verano e Invierno en ALCOBENDAS. Como ya se ha comentado, en los meses de Verano se favorece la formación de partículas secundarias a través de procesos que involucran reacciones fotoquímicas. El hecho de que en ALCOBENDAS se registrara el mayor valor medio de concentración de CIS en el periodo de Invierno, ha estado relacionado con la generación entre los meses de Noviembre y Diciembre de importantes episodios de contaminación (Capítulo 5) de larga duración, durante los cuales se generaron niveles de partículas de origen antrópico muy elevados. Ello ha afectado a la media del periodo de Invierno en este emplazamiento. Los niveles de partículas crustales han sido más altos en el periodo de Verano en ambos emplazamientos por efecto de los fenómenos de resuspensión de polvo terrestre y de un mayor número de episodios de intrusión sahariana producidos en esta época del año.

Por su parte las partículas de origen marino han presentado niveles muy reducidos y muy poca variabilidad entre estaciones, dado que este tipo de partículas están contenidas en su mayor parte en la fracción gruesa.

6.7 CONTRIBUCIÓN DE FUENTES EN CASO DE SUPERACIONES DEL VALOR LÍMITE DIARIO DE PM₁₀ Y DE NIVELES ELEVADOS DE PM_{2.5}.

De cara a la aplicación de la Directiva 1999/30/CE se han analizado las contribuciones de fuentes para aquellos días en que se ha superado el valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³.

Del total de muestras diarias de PM₁₀ obtenidas en ESCUELAS AGUIRRE y que fueron analizadas químicamente, 67, un total de 25 correspondieron a días en los que se superó el valor límite diario. En ALCOBENDAS se registraron 13 superaciones en los 84 días en que se analizaron las muestras de partículas. En la Figura 6.8 se han representado en orden decreciente las contribuciones de las fuentes a la masa de PM₁₀ en las series completas de datos, así como las contribuciones medias de las fuentes durante los días de superación del valor límite diario.

De las 25 superaciones registradas en ESCUELAS AGUIRRE, 14 coincidieron con episodios antropogénicos locales, 7 con intrusiones de polvo Norteafricano y 4 con episodios regionales. Por su parte, en ALCOBENDAS 8 de las 13 superaciones coincidieron con episodios antropogénicos locales, 4 con episodios de intrusión y 1 se produjo durante un episodio regional.

En promedio durante los días de superación del valor límite diario (Figura 6.8) la fuente que más ha contribuido a los niveles de PM₁₀ ha sido el tráfico, aunque en mayor medida en ESCUELAS AGUIRRE (50% - 34.9 µgPM₁₀/m³) que en ALCOBENDAS (37% - 24.6 µgPM₁₀/m³). La contribución crustal ha sido la siguiente en importancia, siendo más alta en valores tanto relativos como absolutos en ALCOBENDAS (34% - 23.3 µgPM₁₀/m³ frente a 27% - 19.1 µgPM₁₀/m³), mientras que los niveles de partículas secundarias han sido muy similares en ambos emplazamientos (16% - 11.4 µgPM₁₀/m³ frente a 15% - 10.4 µgPM₁₀/m³). La contribución de origen industrial en ALCOBENDAS durante estos días sólo ha representado 5% de la masa, mientras que la de origen marino ha sido también muy reducida y del mismo orden en ambos emplazamientos (≈ 2 µgPM₁₀/m³).

En la Figura 6.9 se han representado las contribuciones medias registradas durante los días en que se ha superado el valor límite diario, bajo los distintos tipos de episodios de altos niveles de partículas identificados.

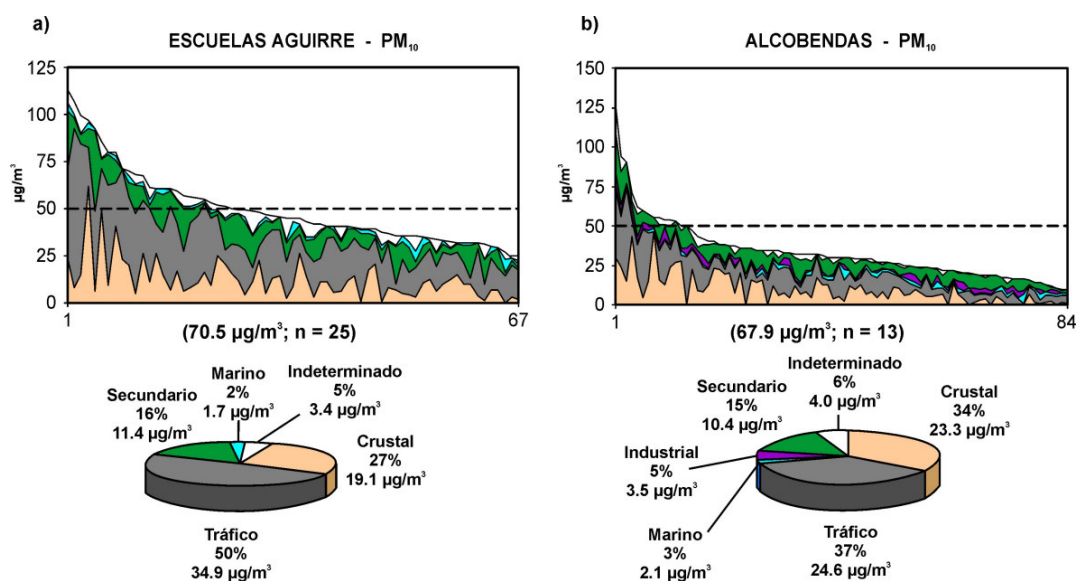


Figura 6.8. Contribución de las fuentes identificadas a los niveles de PM₁₀ para las series de muestras obtenidas en ESCUELAS AGUIRRE (a) y ALCOBENDAS (b) en sentido decreciente de concentración. Se ha indicado el valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ establecido por la Directiva 1999/30/CE. El promedio de las distintas contribuciones obtenido en los días en que superó el valor límite, se ha representado en los diagramas de sectores. Se muestra entre paréntesis el número de superaciones del valor diario de referencia (n) y el valor medio de concentración de PM₁₀ durante los mismos.

Durante las superaciones producidas en los episodios antropogénicos, las más numerosas tanto en ESCUELAS AGUIRRE, 14 superaciones, como en ALCOBENDAS, 8 superaciones, el tráfico ha sido el responsable del 59% de la masa en promedio en el entorno urbano y del 45% en el suburbano. Por su parte las partículas secundarias han constituido el 18 y el 17% respectivamente en dichos entornos. Es decir las partículas de naturaleza antrópica han sido las más numerosas en este tipo de episodios de origen local, generadas bajo condiciones de fuerte estabilidad atmosférica. La mayor parte de estas superaciones se han producido entre los meses de Octubre y Febrero. Señalar también que en estos episodios, las máximas contribuciones estimadas del tráfico han sido de 84.3 µgPM₁₀/m³ (01 de Diciembre de 1999) en ESCUELAS AGUIRRE y de 58.6 µgPM₁₀/m³ (03 de Diciembre de 2001) en ALCOBENDAS.

En contraste durante los episodios de intrusión de polvo Norteafricano, la contribución mineral ha sido la más alta, un 48% en ESCUELAS AGUIRRE y un 64% en ALCOBENDAS, debido a los aportes de partículas de origen desértico. Es necesario destacar que durante algunos de estos días (01 Julio 1999, 28 Octubre 1999) la contribución crustal superó por si sola el valor de 50 µgPM₁₀/m³, lo que indica sin lugar a dudas que en ciertos casos el origen de la superación se encuentra en las fuentes naturales.

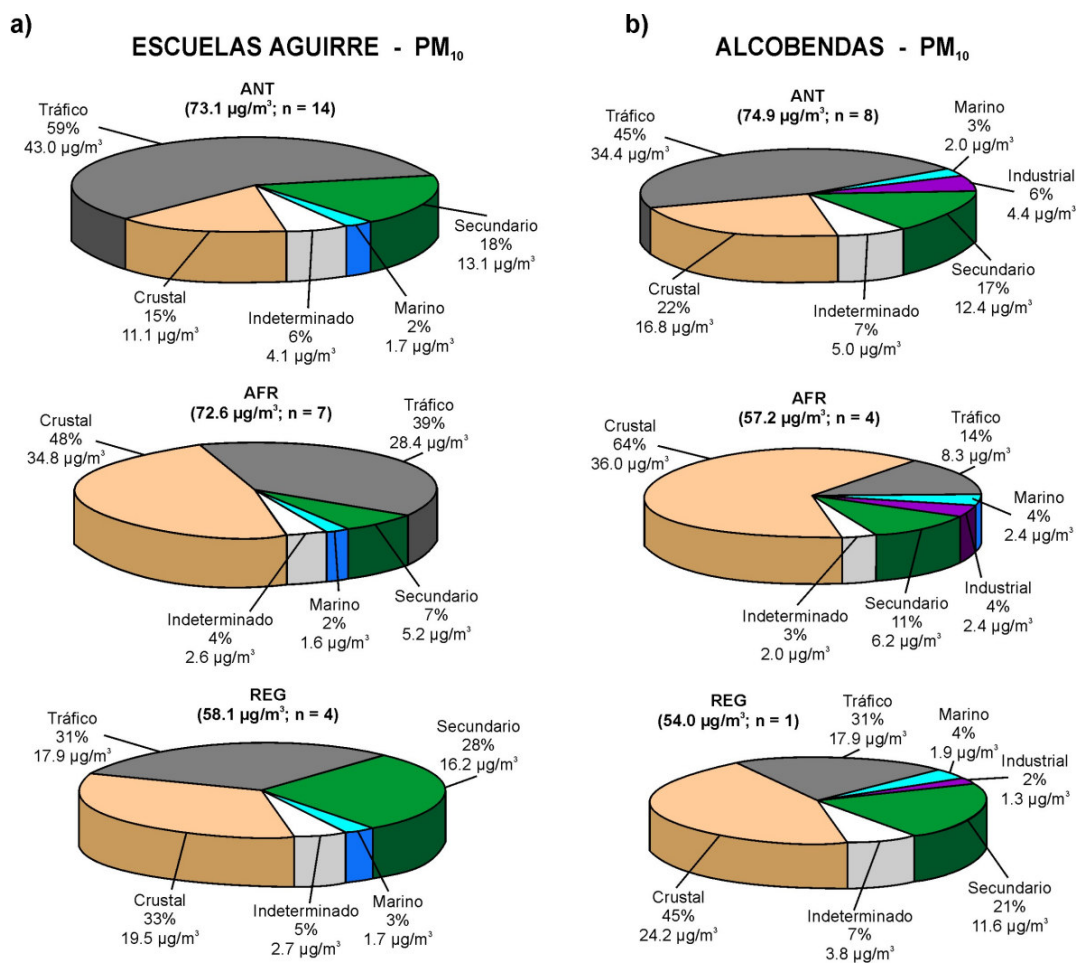


Figura 6.9. Contribución media de fuentes de PM₁₀ para aquellos días en que se ha superado el valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ establecido por la Directiva 1999/30/CE, durante los distintos tipos de episodios de altos niveles de partículas identificados en ESCUELAS AGUIRRE (a) y ALCOBENDAS (b) (ANT - Episodio antropogénico; AFR - Episodio de intrusión de polvo Norteafricano; REG - Episodio regional). En cada caso se muestra entre paréntesis el número de superaciones diarias asociadas a cada tipo de episodio (n) y el valor medio de concentración de PM₁₀ durante los mismos.

Por último en los episodios regionales las contribuciones han estado bastante repartidas, 33% crustal, 31% tráfico y 28% secundarias en ESCUELAS AGUIRRE y 45% crustal, 21% tráfico y 21% secundarias en ALCOBENDAS. Todas las superaciones de este tipo se han producido en el periodo Julio - Septiembre. Como se ha comentado en el Capítulo 4, en estos episodios se favorece la resuspensión de partículas del suelo, lo que explica la alta contribución crustal. Hay que resaltar la alta contribución relativa de partículas secundarias obtenida en los eventos regionales, con respecto a los otros tipos de episodios. Ello es debido a las condiciones favorables para su formación producidas durante los mismos.

Para la fracción granulométrica $PM_{2.5}$ se ha calculado la contribución promedio de las distintas fuentes, para aquellos días en que se ha superado el valor de concentración diario de $35 \mu g PM_{2.5}/m^3$, propuesto recientemente como valor límite (CAFE Working Group on Particulate Matter, Agosto 2003). Dicho valor de concentración se ha superado 15 veces en ESCUELAS AGUIRRE y 4 veces en ALCOBENDAS (Figura 6.10).

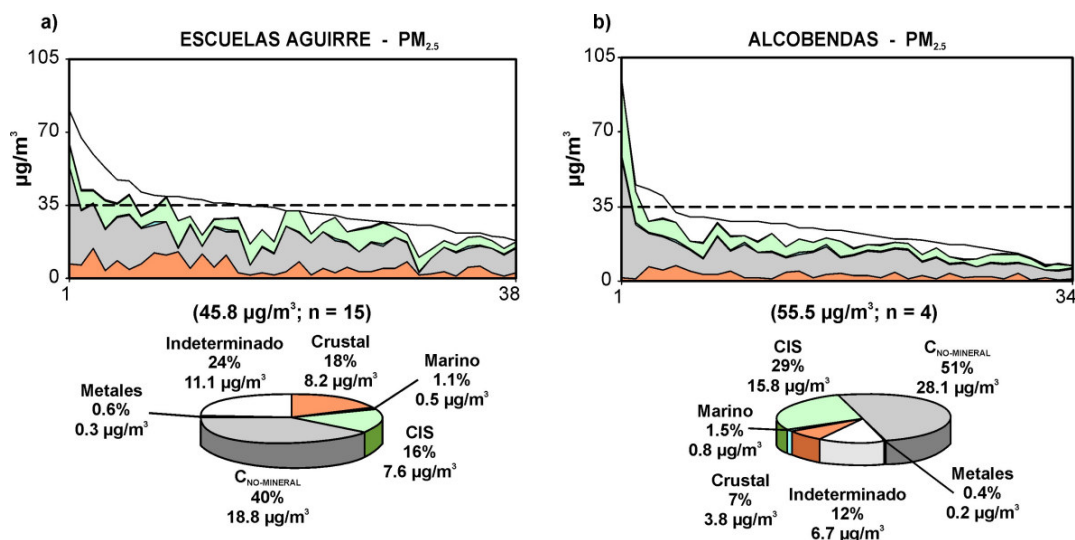


Figura 6.10. Contribución de fuentes a los niveles de $PM_{2.5}$ para las series de muestras obtenidas en ESCUELAS AGUIRRE (a) y ALCOBENDAS (b) en sentido decreciente de concentración. Se ha indicado el valor diario de referencia propuesto de $35 \mu g PM_{2.5}/m^3$. El promedio de las distintas contribuciones obtenido en los días en que superó el valor de referencia, se ha representado en los diagramas de sectores. Se muestra entre paréntesis el número de superaciones del valor diario de referencia (n) y el valor medio de concentración de $PM_{2.5}$ durante los mismos. CIS, compuestos inorgánicos secundarios.

Sin embargo el valor medio de concentración de $PM_{2.5}$ obtenido durante los días en que se ha superado el valor límite ha sido más alto en el entorno suburbano de ALCOBENDAS, $55.4 \mu g PM_{2.5}/m^3$, que en el urbano de ESCUELAS AGUIRRE, $46.5 \mu g PM_{2.5}/m^3$. Esto es debido a que una de las superaciones se produjo en ALCOBENDAS en el mes de Diciembre durante un episodio antropogénico local muy intenso, en el que se registró un valor de concentración de $94 \mu g PM_{2.5}/m^3$. Este dato tan alto ha afectado al promedio total en ALCOBENDAS.

En ESCUELAS AGUIRRE 10 de las superaciones se han producido durante episodios antropogénicos, 4 en episodios de intrusión y 1 en episodio regional. Por su parte en ALCOBENDAS 2 han ocurrido en episodios antropogénicos, 1 en un episodio de intrusión Africana y 1 en un episodio regional.

Las contribuciones dominantes han sido las de origen antrópico especialmente el C_{no-mineral}, el cual ha representado en promedio un 40 y un 51% de la masa en ambos emplazamientos. Los compuestos inorgánicos secundarios han contribuido en un 16% (7.6 µgPM_{2.5}/m³) y en un 29% (15.8 µgPM_{2.5}/m³) en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente. Es de destacar la contribución crustal media, relativamente alta obtenida en ESCUELAS AGUIRRE (18% - 8.2 µgPM_{2.5}/m³). 4 de las 15 superaciones se produjeron durante episodios de intrusión de polvo Norteafricano y como ya se propuso en el Capítulo 5 (Figura 5.14), una cantidad apreciable de las partículas transportadas podrían encontrarse en el rango de tamaño de las partículas finas. Por ello hay que considerar que durante este tipo de episodios los niveles de concentración de PM_{2.5} registrados en superficie, también pueden verse afectados.

6.8 CONCLUSIONES.

En este Capítulo se han estimado las contribuciones de las distintas fuentes o categorías a los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en los emplazamientos de medida de ESCUELAS AGUIRRE (urbano) y ALCOBENDAS (suburbano).

En primer lugar se ha realizado un análisis simplificado de aporte de fuentes basado en la suma de los componentes químicos analizados, considerando los siguientes grupos genéricos: partículas minerales, aerosol marino, compuestos inorgánicos secundarios, carbono no-mineral y metales pesados.

En ambos emplazamientos las mayores contribuciones medias en el caso de las series de datos de PM₁₀, han correspondido al C_{no-mineral} y a las partículas crustales representando alrededor del 30% (15 µg/m³) y del 26% (8.6 µg/m³) de la masa en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente. En el caso del PM_{2.5} la contribución más abundante en promedio ha sido de nuevo la del C_{no-mineral} (42% - 14.3 µg/m³ de la masa en promedio en el entorno urbano y 37% - 9.3 µg/m³ en el suburbano) seguida de los compuestos inorgánicos secundarios (19% - 6.5 µg/m³ en el entorno urbano y 22% - 5.4 µg/m³ en el suburbano). Ello revela la importancia que cobran en Madrid las emisiones de partículas de granulometría fina asociadas a fuentes antropogénicas, así como la de los aportes crustales en este caso en los niveles de PM₁₀.

Considerando que los emplazamientos de medida de ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS son representativos de un entorno urbano con tráfico rodado intenso y de un

entorno suburbano de la región de Madrid respectivamente, ha sido posible realizar una estimación de los aportes correspondientes a la influencia del tráfico local, a partir de las diferencias en los niveles medios de concentración obtenidos en estos emplazamientos. En conjunto se ha obtenido un valor medio de 12.3 µgPM₁₀/m³ (13% - C_{no-mineral}, 12% - polvo mineral resuspendido y 0.2% - metales traza) y de 7.7 µgPM_{2.5}/m³ (15% - C_{no-mineral}, 8% - polvo mineral resuspendido y 0.2% - metales traza) asociados al tráfico local en Madrid.

A continuación se ha realizado un análisis factorial combinado con regresión multilíneal, para identificar las principales fuentes de PM₁₀ en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS, la contribución de masa asociada a cada una de ellos y sus perfiles químicos.

De este modo en ESCUELAS AGUIRRE se han identificado como parte de las PM₁₀, las partículas de naturaleza crustal o mineral, las asociadas a las emisiones del tráfico y a la resuspensión de polvo depositado en superficie que produce el paso de los vehículos, las de naturaleza secundaria, fundamentalmente el sulfato y nitrato amónico, y las partículas de origen marino. En promedio un 48% de la masa de PM₁₀ se ha asociado al tráfico (23.5 µgPM₁₀/m³), un 26% a las partículas de origen crustal (12.7 µgPM₁₀/m³), un 18% a las de origen secundario (9.0 µgPM₁₀/m³) y un 3% a las de origen marino (1.7 µgPM₁₀/m³).

Estas mismas categorías han sido identificadas en ALCOBENDAS aunque con distintas contribuciones de masa, junto a una categoría añadida de partículas asociadas a las actividades de origen industrial. Así un 34% de la masa de PM₁₀ se ha asociado en promedio al tráfico (10.7 µgPM₁₀/m³), un 31% a las partículas de origen crustal (9.6 µgPM₁₀/m³), un 22% a las de origen secundario (6.9 µgPM₁₀/m³) y un 6% a las de origen marino (1.8 µgPM₁₀/m³) e industrial (2.0 µgPM₁₀/m³). En este emplazamiento menos afectado por el tráfico, las contribuciones relativas de partículas naturales, crustales y marinas, han sido más altas, así como las de origen secundario.

La comparación entre la diferencia de la contribución estimada del tráfico en el emplazamiento urbano y en el suburbano, 12.8 µgPM₁₀/m³, con el valor obtenido en el análisis simplificado correspondiente al tráfico local, 12.3 µgPM₁₀/m³, revela valores muy similares.

Los componentes que más masa, superior al 70%, han tenido asociada a la categoría crustal han sido elementos de naturaleza típicamente mineral como el Al y el Ti. Otros componentes normalmente asociados a partículas minerales, como Ca, Mg, K, Fe o Mn han tenido contribuciones más bajas, entre el 40 y el 60% aproximadamente. Parte de su masa ha

estado asociada a otras categorías, principalmente al tráfico, lo que se interpreta como que las partículas que los contienen y que han sido depositadas en el firme son resuspendidas o introducidas de nuevo en la atmósfera, por el paso de los vehículos.

La mayor parte del C y de ciertos metales identificados con emisiones procedentes del tráfico como Pb, Zn, Fe, Cu o Ba, ha estado asociada a esta fuente. Aproximadamente las tres cuartas partes de la masa del NO_3^- se ha asociado también al tráfico lo que revela una elevada velocidad de transformación de los NO_x emitidos a NO_3^- y también la existencia de partículas de nitrato cálcico y magnésico.

En la categoría de partículas secundarias se ha agrupado la mayor parte de la masa de NH_4^+ y SO_4^{2-} y cantidades menores de NO_3^- , lo que indica la formación de partículas de sulfato amónico y en menor cantidad de nitrato amónico.

En ESCUELAS AGUIRRE alrededor del 50% del Cl^- y el Na están incluidos en la categoría de aerosol marino, mientras que en ALCOBENDAS estos porcentajes han aumentado hasta el 80%. Esto es debido sobre todo a una menor influencia sobre todo del tráfico, que ha sido la otra fuente principal de Cl^- en ESCUELAS AGUIRRE.

La categoría industrial en ALCOBENDAS ha agrupado cantidades variables de ciertos metales como el Cr, Ni o Zn y un pequeño porcentaje de C, todo lo cual se asocia a procesos de fundición y elaboración de piezas metálicas desarrollados en el polígono industrial cercano.

La evolución estacional de las distintas categorías de PM_{10} ha revelado que las partículas crustales presentan valores más altos en los meses de verano, por efecto de la resuspensión asociada al viento y a los procesos convectivos. En ambos emplazamientos se han registrado además valores máximos puntuales durante procesos de intrusión de polvo africano, más frecuentes en los meses de verano pero también en los meses de Marzo y Octubre.

Las contribuciones del tráfico a los valores diarios de concentración de PM_{10} , han registrado los valores más altos en el periodo de Otoño - Invierno y un descenso acusado en el de Verano. En el periodo de Otoño - Invierno el tráfico rodado es más intenso y son frecuentes los periodos de estancamiento atmosférico, que dan lugar a la formación de episodios de altos niveles de concentración de partículas de varios días de duración. En contraste en los meses de Verano el número de vehículos en circulación es menor por coincidir con un periodo de vacaciones y la capa de mezcla alcanza una altura mayor, lo que permite un mayor grado de dispersión de las emisiones procedentes de los vehículos.

Las partículas secundarias de sulfato y nitrato amónico, han sido más abundantes en Verano tanto en ESCUELAS AGUIRRE como en ALCOBENDAS. Esto es debido a la mayor actividad fotoquímica de la atmósfera en esta época del año que favorece la formación de este tipo de partículas, en particular del sulfato amónico que en Madrid ha sido más abundante que el nitrato amónico.

El aerosol marino ha presentado un valor de fondo ligeramente superior a 1 µgPM₁₀/m³ durante todo el año, estando asociado a masas de aire de origen Atlántico. Ocasionalmente se han registrado valores máximos durante el paso de frentes, en Invierno y Primavera en ESCUELAS AGUIRRE y en Otoño e Invierno en ALCOBENDAS.

En lo correspondiente a la variación estacional de las contribuciones de fuentes a los niveles de PM_{2.5} obtenidas con el análisis simplificado, las emisiones asociadas principalmente a fuentes antropogénicas, C_{no-mineral}, CIS y metales traza, han registrado los valores más altos en Otoño e Invierno. Los CIS han presentado también valores medios elevados en el periodo de Verano debido a que en esta época se favorecen su formación a partir de reacciones fotoquímicas en la atmósfera.

Por último se han analizado las contribuciones de las distintas fuentes en aquellos días del periodo de muestreo en que se ha superado el valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³, 25 días en ESCUELAS AGUIRRE y 13 días en ALCOBENDAS. La mayor contribución durante estos días ha procedido del tráfico seguida de las correspondientes a partículas crustales y secundarias.

En ALCOBENDAS debido a su carácter suburbano la contribución de tráfico ha sido más baja en los días de superación del valor límite diario, pero la crustal ha sido más elevada. En cuanto a las partículas secundarias las contribuciones han sido muy similares, en ambos emplazamientos.

La mayor parte de las superaciones del valor límite diario de PM₁₀ se produjeron durante episodios antropogénicos locales, 14 y 8 en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente. Durante episodios de intrusión de polvo Norteafricano se registraron 7 superaciones en ESCUELAS AGUIRRE y 4 en ALCOBENDAS, mientras que tan sólo 4 y 1 superaciones respectivamente, han coincidido con episodios regionales.

Durante los episodios antropogénicos locales la contribución media asociada al tráfico ha sido la más elevada, superando el 50% de la masa en ESCUELAS AGUIRRE y siendo del

orden del 45% en ALCOBENDAS. La aportación crustal en los días correspondientes a episodios de intrusión de polvo Norteafricano ha sido la predominante, llegando en días concretos a superar por si sola el valor límite diario de $50 \mu gPM_{10}/m^3$. En los episodios regionales las contribuciones de tráfico, crustal y secundaria han estado muy repartidas en ESCUELAS AGUIRRE, rondando el 30% cada una, mientras que en ALCOBENDAS la más abundante ha sido la crustal aunque es de resaltar que la secundaria ha sido más alta que la obtenida en el resto de episodios. Esto es debido a las condiciones favorables que se producen en este tipo de episodios para la resuspensión de polvo terrestre por efectos convectivos y para la formación de partículas secundarias.

También se han examinado las contribuciones de las distintas fuentes en los días en que se han registrado niveles elevados de $PM_{2.5}$, superiores a $35 \mu gPM_{2.5}/m^3$ (15 días en ESCUELAS AGUIRRE y 4 en ALCOBENDAS). En estos días el $C_{no-mineral}$ ha representado en promedio el 40% de la masa en ESCUELAS AGUIRRE y un 51% en ALCOBENDAS. En ESCUELAS AGUIRRE la siguiente contribución más elevada ha sido la crustal seguida de la de los CIS. Esto es debido a que 4 de las superaciones se han producido durante episodios de intrusión de polvo sahariano, lo que revela como ya se había comentado con anterioridad, que dichos aportes de partículas naturales pueden afectar a los niveles de concentración de la fracción fina.

En ALCOBENDAS sólo una de las superaciones ha correspondido a un periodo de intrusión por lo que la contribución media crustal en días de superación ha representado sólo un 7% de la masa, muy inferior a la correspondiente a los CIS, 29% de la masa.

CAPÍTULO 7. - IDENTIFICACIÓN DE REGIONES FUENTE DE APORTES EXTERNOS DE PM_{10}

Con el objetivo de determinar regiones o áreas fuente remotas de partículas, que a través de procesos de transporte a larga distancia hayan podido contribuir a los niveles estimados de PM_{10} en las distintas categorías identificadas a partir del análisis factorial en el Capítulo 5, se ha llevado a cabo un análisis probabilístico de tiempo de residencia cuyos principales resultados se presentan a continuación.

Según se expuso en el apartado 3.3.2 del Capítulo 3 referente a la metodología, es posible combinar la información que proporciona el cálculo de retrotrayectorias de masas de aire con la caracterización química de partículas en superficie, para determinar regiones fuente a partir de componentes específicos de la composición de PM_{10} , los cuales pueden actuar de trazadores.

Para ello sobre cada una de las celdas de la malla de 2° longitud x 2° latitud que cubre la zona geográfica comprendida entre $18^\circ N$ - $62^\circ N$ y $27^\circ W$ - $21^\circ E$ (Figura 3.11), se ha calculado el valor de la llamada **función de probabilidad condicional** o **FPC** (Ashbaugh et al. 1985). Los valores de esta función en cada celda representan la probabilidad de que una parcela de aire que ha residido previamente en cada una de ellas, pueda haber llegado a un punto de muestreo cuando en él se obtienen valores extremos del componente trazador. Los valores de FPC se han calculado para aquellos días en que se ha superado el valor correspondiente al percentil 90 de la serie de valores de concentración del componente trazador, que es lo que se ha denominado en este trabajo valores extremos del mismo.

Los resultados se han presentado para cada componente y altura de partida de las retrotrayectorias calculadas (750, 1500, 2500 y 3500 m AGL) en forma de un mapa en el que se han representado las celdas con valores obtenidos de FPC, estadísticamente significativos para un nivel de confianza del 95%. La significación estadística se ha calculado a partir del llamado test binomial (Vasconcelos et al., 1996), según se expuso en el apartado 3.3.2 del Capítulo 3. Aquellas zonas geográficas en las que los valores de las FPC son elevados, indican las zonas de paso o residencia preferente de las masas de aire, asociadas a los días en que en el emplazamiento de medida se han registrado valores extremos de concentración del componente químico utilizado como trazador.

La interpretación de los mapas de valores de FPC para cada componente trazador elegido, permite identificar posibles regiones fuente remotas de partículas. Sin embargo hay que tener en cuenta que una misma masa de aire que atraviesa una región fuente, puede moverse y permanecer a continuación sobre áreas cercanas o adyacentes, lo que explica por qué en ocasiones zonas marinas pueden tener altos valores significativos de FPC asociados (Rúa et al., 1998). En estos casos tales regiones deben interpretarse como rutas preferentes de las masas de aire, que transportan las partículas desde regiones remotas.

Para interpretar cualitativamente los valores de FPC resultantes del análisis realizado para los distintos componentes químicos, se ha utilizado el criterio propuesto por Zeng y Hopke (1989) el cual ha sido introducido y explicado en el apartado 3.3.2 del Capítulo 3.

Como posibles procesos de transporte a larga distancia a estudiar, se han considerado en primer lugar los episodios de transporte de polvo desde las regiones desérticas del Norte de África, ya que como se ha expuesto a lo largo de esta memoria influyen de manera notable en los niveles de PM₁₀ registrados en la cuenca aérea de Madrid. Por otro lado el análisis factorial ha identificado al aerosol de origen marino como una de las fuentes o categorías de PM₁₀ tanto en el emplazamiento urbano de ESCUELAS AGUIRRE como en el de ALCOBENDAS. Por último se han tenido en cuenta posibles aportes a dichos emplazamientos de compuestos inorgánicos secundarios desde el continente europeo.

Debido a la limitación asociada a la escasa resolución de los datos utilizados para el cálculo de las retro trayectorias, no se ha podido utilizar esta metodología para la identificación de regiones fuente de PM₁₀ en una escala regional o local.

Como componentes trazadores se han utilizado aquellos cuya contribución en masa a cada fuente obtenida a partir del análisis multivariante (Tablas 6.3 y 6.4), han sido más altas. Algunos de los resultados obtenidos referentes a los muestreos realizados en ESCUELAS AGUIRRE, se encuentran publicados en Salvador et al. (2004).

7.1 IDENTIFICACIÓN DE REGIONES FUENTE DE POLVO DESÉRTICO.

En la categoría crustal identificada a partir del análisis factorial tanto en ESCUELAS AGUIRRE como en ALCOBENDAS, se ha estimado que el componente que mayor proporción de masa tiene asociada a la misma, ha sido el Al, 84% en ESCUELAS AGUIRRE y 90% en ALCOBENDAS, (Tablas 6.3 y 6.4). Por ello se ha considerado que este componente puede ser un buen trazador de esta fuente de partículas en Madrid. Además es un componente mayoritario

de las arcillas que constituyen gran parte de las partículas procedentes de los desiertos del Sáhara y el Sahel (Coude-Gaussen et al., 1987; Ganor, 1991; Avila et al., 1997).

En las Figuras 7.1 y 7.2 se han representado los mapas de valores de FPC para los días con valores extremos de AI en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente. En cada Figura están representados los 4 mapas correspondientes a las retrotrayectorias calculadas a partir de las distintas alturas (750, 1500, 2500 y 3500 m AGL) sobre Madrid.

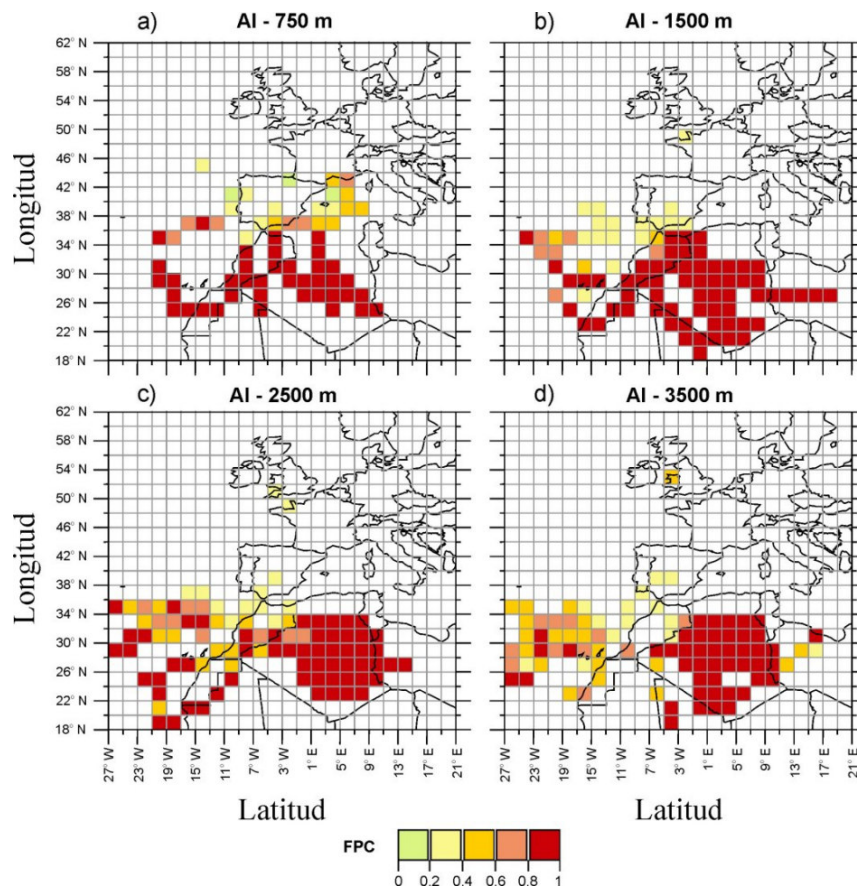


Figura 7.1. Valores de FPC calculados para los días en los que durante el muestreo realizado en ESCUELAS AGUIRRE se registraron concentraciones extremas de AI ($> 1.72 \mu\text{gAI}/\text{m}^3$). Cada mapa corresponde a las retrotrayectorias calculadas desde distintas alturas de partida (750, 1500, 2500 y 3500 m AGL). Sólo se han representado valores estadísticamente significativos para un nivel de confianza del 95%.

El estudio de estos mapas revela que en aquellos días en que se han obtenido valores extremos de AI en Madrid, las zonas con mayor probabilidad de residencia de las masas de aire correspondientes a esos días, están localizadas en el Norte de África. Concretamente aparecen claramente identificadas las regiones desérticas de Marruecos y Argelia pertenecientes al Sáhara. Los valores de la FPC en la mayor parte de las celdas que cubren esta región son

superiores a 0.8, por lo que pueden interpretarse como regiones fuente muy intensas de Al según el criterio de interpretación de Zeng y Hopke (1989).

Estas regiones fuente coinciden con las identificadas por Avila et al. (1997) durante eventos de transporte de polvo Norteafricano registrados en el NE de la Península, es decir la zona del Atlas marroquí, el Sahara occidental y el interior de Argelia.

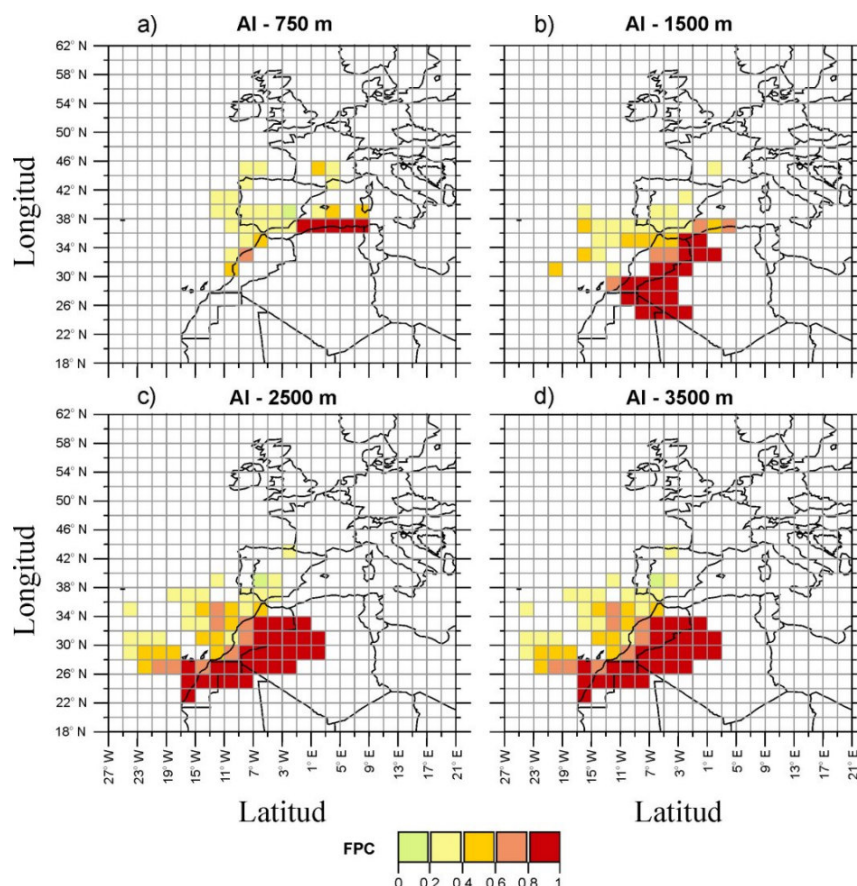


Figura 7.2. Valores de FPC calculados para los días en los que durante el muestreo realizado en ALCOBENDAS se registraron concentraciones extremas de Al ($> 1.21 \mu\text{gAl}/\text{m}^3$). Cada mapa corresponde a las retrotrayectorias calculadas desde distintas alturas de partida (750, 1500, 2500 y 3500 m AGL). Sólo se han representado valores estadísticamente significativos para un nivel de confianza del 95%.

El otro espacio geográfico bien definido en estos mapas, aunque con valores de FPC asociados más bajos y variables, entre 0.2 y 1, corresponde a la zona del Océano Atlántico situada junto a la costa NW del continente africano. Para interpretar estos resultados hay que tener en cuenta que pueden representar la ruta de transporte de las masas de aire cargadas de partículas que procedentes de las regiones del Sahel, son transportadas a través del Atlántico hasta la Península Ibérica durante las llamadas intrusiones indirectas, según se caracterizaron en el Capítulo 4 de esta memoria. Autores como Reiff et al. (1986), Rodríguez et al. (2001) o Ryall

et al. (2002) han descrito este tipo de procesos que son capaces de transportar partículas hasta regiones tan lejanas del área fuente como el Reino Unido o los Países Bajos.

La zona más occidental de la cuenca Mediterránea también ha presentado en algunos mapas valores de FPC elevados, debido a que en ocasiones la masa de partículas puede entrar en la Península por la zona de Levante.

Para validar estos resultados en la Figura 7.3 se muestran diversas imágenes de satélite SeaWiFS y mapas de índice de aerosol TOMS, que demuestran la presencia de partículas minerales tanto en la zona del Atlántico como en la del Mediterráneo identificadas con altos valores de FPC en las Figuras 7.1 y 7.2.

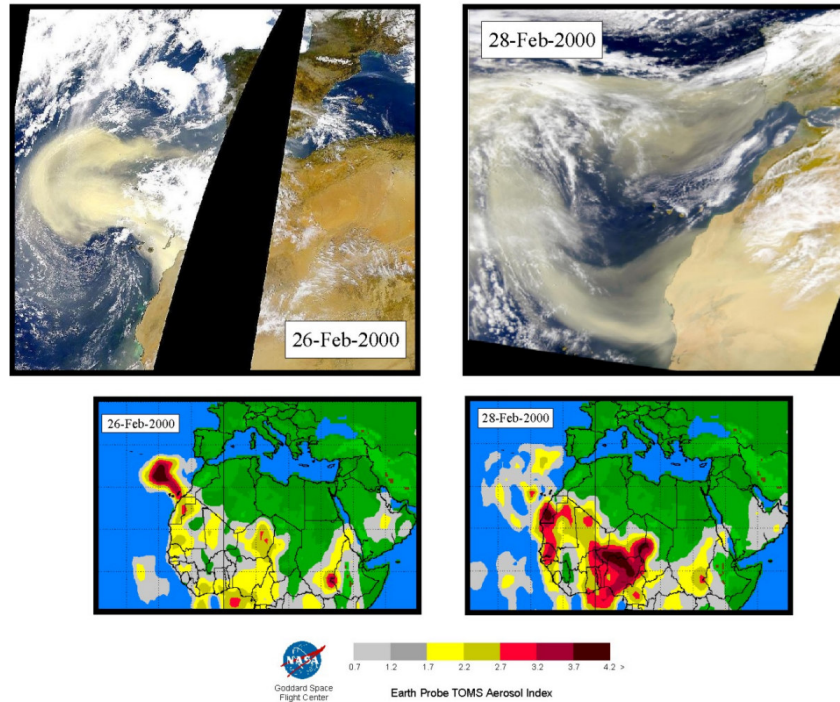
Es interesante resaltar que las regiones fuente están mejor definidas en los mapas correspondientes a retrotrayectorias de altitud de partida por encima de 750 m AGL. Como se ha mencionado con anterioridad la inyección de partículas desde la superficie de los desiertos tiene lugar en general hasta estratos atmosféricos comprendidos entre 1.5 y de 5 a 7 km ASL (Chiapello et al., 1997). El transporte se ocasiona entonces en dichos niveles por efecto de patrones de presión sinópticos como los descritos en la Figura 4.17, mientras que en general por debajo de 1000m AGL las velocidades de viento son menores y no existe una circulación de masas de aire desde África tan definida. Por ello los mapas de valores de FPC correspondientes a la altura de partida de 750 m AGL, definen celdas con altos valores de FPC muy cercanos al Sur de la Península, mientras que los obtenidos para las retrotrayectorias de 1500, 2500 y 3500 m AGL, representan mejor las regiones fuente que dan lugar a los altos niveles de AI obtenidos en los muestreos realizados en Madrid.

En esencia puede considerarse a raíz de este análisis, que el AI es un buen trazador de los procesos de intrusión de partículas procedentes de los desiertos Norteafricano a partir de los muestreos realizados en distintos emplazamientos de la cuenca aérea de Madrid.

Este componente ha sido utilizado como trazador del polvo Africano en otros trabajos publicados relativos a medidas realizadas en EEUU (Prospero y Nees, 1987; Gatz y Prospero, 1996), Córcega (Bergametti et al, 1989; Martin et al, 1990), Cabo Verde (Chiapello et al., 1997) o la costa de Turquía (Kubilay y Saydam, 1995; Kubilay et al. 2000) y recientemente en un emplazamiento rural en la cuenca del Ebro en España (Rodríguez et al., 2002a). El hecho de que se haya obtenido este resultado en un emplazamiento urbano fuertemente influenciado por emisiones locales de partículas como es ESCUELAS AGUIRRE, es indicativo de la importancia e influencia de estos procesos de transporte a larga distancia en los niveles de PM₁₀

registrados en la superficie de Madrid. Además se deduce que tales procesos pueden detectarse a partir del análisis de un solo componente como es el A1 (Salvador et al., 2004).

a)



b)

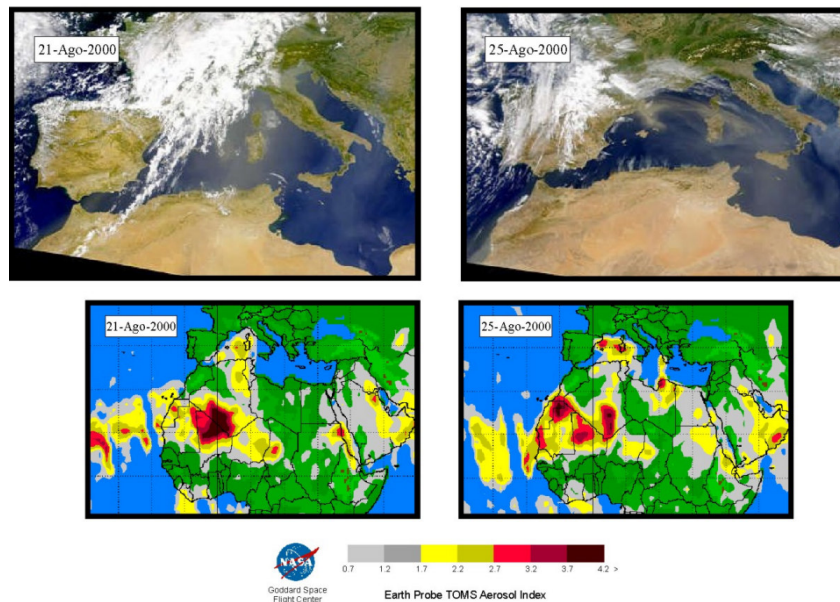


Figura 7.3. Mapas de índice de aerosol TOMS e imágenes SeaWiFS seleccionadas, que muestran la presencia de partículas de origen mineral, en las regiones del Atlántico (a) y el Mediterráneo (b) identificadas en las Figuras 7.1 y 7.2.

Conviene mencionar que en algunos estudios (Bergametti et al, 1989; Martin et al, 1990; Chiapello et al., 1997; Kubilay y Saydam) otros componentes de naturaleza mineral aparte del Al, han sido utilizados como trazadores del polvo procedente de los desiertos de África. Principalmente Si, Fe y Ca. En el trabajo de Rodríguez et al. (2002a) consideran que junto al Al, otros elementos como Mg, Fe y Ti pueden ser indicadores de los procesos de intrusión de polvo Norteafricano en un entorno rural de la cuenca del Ebro, ya que sus series temporales de concentración presentan máximos pronunciados durante la ocurrencia de los mismos.

El poder usar unos u otros va a depender fundamentalmente de su abundancia tanto en el polvo de naturaleza local como en las emisiones procedentes de otras fuentes, y por supuesto de la región de origen del polvo transportado.

Teniendo en cuenta estos resultados se ha estimado el posible uso de los componentes Fe, Ca, Mg y Ti, como trazadores para los procesos de intrusión que afecten a los niveles de PM₁₀ en Madrid. Sin embargo de todos estos componentes el único que ha demostrado poder utilizarse como trazador a raíz de los resultados obtenidos ha sido el Ti. Como ilustración, en la Figura 7.4 se muestran los mapas de valores de FPC relativos al Ti, obtenidos a partir de las series de datos de ESCUELAS AGUIRRE.

Este resultado tiene sentido puesto que de todos los componentes mencionados, el Ti es el que después del Al ha presentado una contribución de masa a la categoría crustal más alta, 72% en ESCUELAS AGUIRRE y 73% en ALCOBENDAS (Tablas 6.3 y 6.4) en ambos emplazamientos. Sin embargo los mapas de valores de FPC obtenidos para los otros posibles trazadores, no han permitido identificar con claridad a las regiones desérticas Norteafricanas como fuentes de aportes de los mismos.

El Fe ha estado asociado en gran medida a la categoría tráfico, 59% en ESCUELAS AGUIRRE y 39% en ALCOBENDAS, al igual que el Ca, 37% en ESCUELAS AGUIRRE y 28% en ALCOBENDAS (Tablas 6.3 y 6.4). Por ello ambos componentes han registrado picos o máximos relativos en sus series temporales de valores de concentración, durante episodios antropogénicos locales. Esto indica que en su mayor parte proceden de fuentes de polvo depositadas localmente, parte del cual es inyectado en la atmósfera desde la superficie por el tráfico rodado, y de las mismas emisiones asociadas al tráfico. En la Figura 7.5 se muestran las series temporales de valores de concentración de Al, Fe y NO_x obtenidos en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS.

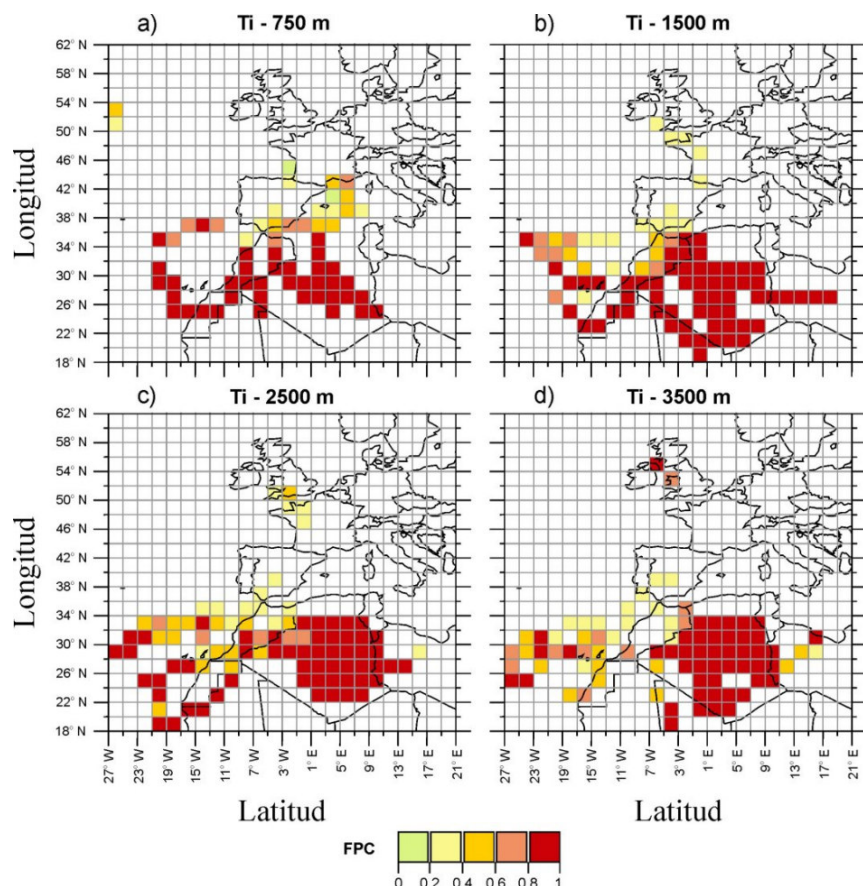


Figura 7.4. Valores de FPC calculados para los días en los que durante el muestreo realizado en ESCUELAS AGUIRRE se registraron concentraciones extremas de Ti ($> 91.2 \text{ ngTi/m}^3$). Cada mapa corresponde a las retrotrayectorias calculadas desde distintas alturas de partida (750, 1500, 2500 y 3500 m AGL). Sólo se han representado valores estadísticamente significativos para un nivel de confianza del 95%.

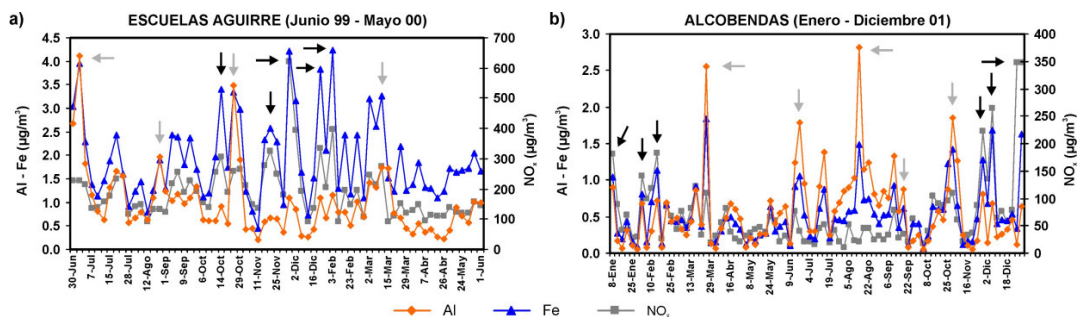


Figura 7.5. Series de valores diarios de concentración de Al, Fe y NO_x obtenidos en los emplazamientos de ESCUELAS AGUIRRE (a) y ALCOBENDAS (b). Las flechas grises indican los episodios de intrusión de polvo Norteafricano, mientras que las flechas negras indican los principales episodios antropogénicos locales identificados.

Puede apreciarse que los valores de Al alcanzan sus valores máximos en los procesos de intrusión de polvo Norteafricano, indicados con flechas grises, y que no están bien correlacionados con los de NO_x, indicativos de la intensidad de las emisiones asociadas a los

vehículos. Sin embargo el Fe aunque también presenta valores elevados en los episodios de intrusión, alcanza sus valores máximos en los episodios antropogénicos locales, indicados los principales con flechas negras, en paralelo con los valores de NO_x.

7.2 IDENTIFICACIÓN DE REGIONES FUENTE DE AEROSOL MARINO.

En el análisis factorial se ha identificado en ambos emplazamientos de medida, el aerosol marino como una de las fuentes o categorías de PM₁₀ en Madrid (Tablas 6.1 y 6.2). Esta identificación se ha llevado a cabo debido a la relación existente en uno de los factores entre Cl⁻ y Na y en menor medida Mg o Ca, lo que indica la presencia de partículas de ClNa y/o ClMg o ClCa, de origen mayoritariamente marino.

En ESCUELAS AGUIRRE emplazamiento altamente influenciado por las emisiones de partículas procedentes del tráfico rodado, el 49% de la masa de Cl⁻ y el 55% de la de Na se han asociado a partículas de aerosol marino (Tabla 6.3). Frente a esto gran parte del Cl⁻ está relacionado con las emisiones del tráfico (46%) mientras que el 32% del Na se ha asociado a la categoría crustal. Es decir no existe como en el caso del Al para la categoría crustal, un componente cuya masa esté casi por completo asociada a esta fuente y que por lo tanto pueda ser a priori el mejor trazador posible de la misma. Sin embargo se han calculado los mapas de valores de FPC para los días con valores extremos de Na en las series de datos del emplazamiento urbano de ESCUELAS AGUIRRE. En ALCOBENDAS en cambio, al tener menor influencia del tráfico se han obtenido porcentajes más altos ya que el 80% del Cl⁻ y el 88% del Na han estado asociados al aerosol marino (Tabla 6.4). En este emplazamiento suburbano se ha utilizado en cambio el Cl⁻ para el cálculo de los valores de FPC. Los mapas correspondientes están representados en las Figuras 7.5 y 7.6.

En ambos conjuntos de mapas se han obtenido resultados similares. Es decir, las celdas con valores de FPC estadísticamente significativos han delimitado regiones del Océano Atlántico tanto de la zona NW, como del W y el SW respecto de la Península Ibérica. En estas zonas los valores asociados de FPC en general no han superado el valor de 0.6. Según los criterios de interpretación de Zeng y Hopke (1989), estas regiones pueden considerarse como fuentes muy débiles a intermedias del Na y Cl⁻ registrado en Madrid. En algunos mapas (Figuras 7.5.d, 7.6.a y 7.6.b) se han obtenido valores superiores a 0.8 en celdas que definen el recorrido de sistemas frontales que llegan a la Península por el sector SW.

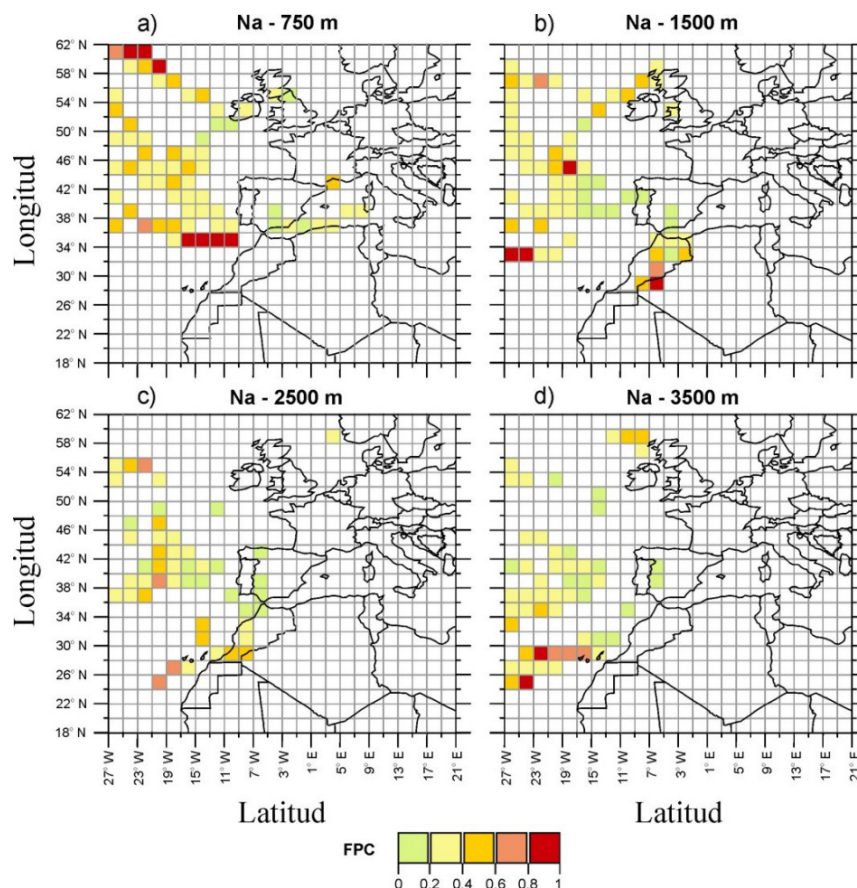


Figura 7.6. Valores de FPC calculados para los días en los que durante el muestreo realizado en ESCUELAS AGUIRRE se registraron concentraciones extremas de Na ($> 0.51 \mu\text{gNa}/\text{m}^3$). Cada mapa corresponde a las retrotrayectorias calculadas desde distintas alturas de partida (750, 1500, 2500 y 3500 m AGL). Sólo se han representado valores estadísticamente significativos para un nivel de confianza del 95%.

El análisis de estos mapas confirma que las partículas de ClNa obtenidas en los muestreos realizados en Madrid, tienen su origen en su mayor parte en el Océano Atlántico. Por ello constituyen una parte muy pequeña de los niveles de PM₁₀ registrados en Madrid, ya que se trata de impactos no continuos asociados al paso de sistemas frontales. Como además hay otras fuentes que contribuyen a los niveles de Cl⁻ y Na en Madrid, tráfico, partículas crustales, por ello los valores de FPC no son en general muy elevados.

Resumiendo, la probabilidad de que se produzca un valor elevado de ClNa o aerosol marino en Madrid cuando las masas de aire que afectan a la cuenca de Madrid proceden de las regiones identificadas del Atlántico, no superará en general el 60%.

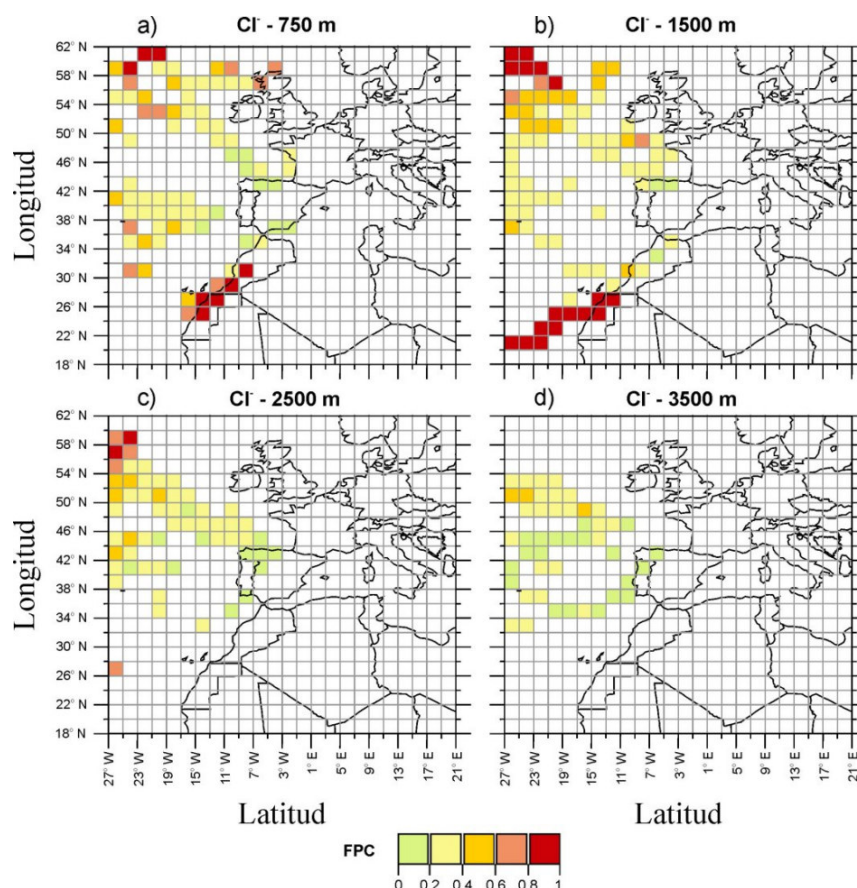


Figura 7.7. Valores de FPC calculados para los días en los que durante el muestreo realizado en ALCOBENDAS se registraron concentraciones extremas de Cl^- ($> 1.05 \mu\text{gCl}^-/\text{m}^3$). Cada mapa corresponde a las retrotrayectorias calculadas desde distintas alturas de partida (750, 1500, 2500 y 3500 m AGL). Sólo se han representado valores estadísticamente significativos para un nivel de confianza del 95%.

7.3 IDENTIFICACIÓN DE REGIONES FUENTE REMOTAS DE COMPUESTOS INORGÁNICOS SECUNDARIOS.

Como se ha explicado en el Capítulo 6 de esta memoria, el análisis factorial ha identificado como otra categoría a las partículas secundarias sulfato y nitrato amónico (Tablas 6.1 y 6.2). Ellos constituyen los principales compuestos inorgánicos secundarios (CIS) en cuanto a abundancia e importancia en la atmósfera (Seinfeld y Pandis, 1998; Harrison y van Grieken, 1998).

Estos compuestos se forman a partir de los gases precursores NO_x y SO_2 , los cuales son emitidos en gran cantidad tanto por el tráfico como por instalaciones de combustión de todo tipo, en un ámbito local. Sin embargo una serie de estudios apuntan a la posibilidad de que se puedan producir aportes a distintas zonas del continente europeo por procesos de transporte a

larga distancia de este tipo de compuestos, procedentes de los grandes núcleos industriales del centro y Este del continente (Stohl, 1996; King y Dorling, 1997; Stedman, 1997; Rúa et al., 1998; Lenschow et al., 2001).

En el estudio de caracterización de episodios de altos niveles de partículas en la cuenca aérea de Madrid cuyos resultados se han expuesto en el Capítulo 4, se han identificado episodios producidos en condiciones de advección de masas de aire centroeuropeas. En ocasiones durante estos episodios se han producido ligeros aumentos en la concentración de SO₄²⁻, en las estaciones de fondo rural (Figura 4.13). Sin embargo con la metodología aplicada para la obtención de los resultados presentados en ese capítulo, no se ha podido determinar con claridad si realmente se producen tales aportes de partículas secundarias de origen centroeuropeo.

Por ello se ha realizado también en este caso un análisis de tiempo de residencia, a partir del cálculo de los valores de FPC, utilizando distintos componentes trazadores presentes en la composición de los CIS principalmente NH₄⁺ y SO₄²⁻. El objetivo es determinar si existe una probabilidad alta de que las masas de aire que han residido en áreas del centro y Este de Europa, sean transportadas hasta la cuenca aérea de Madrid cuando en ella se registran valores extremos de estos componentes.

En primer lugar se ha utilizado el NH₄⁺ ya que ha sido el componente que mayor cantidad de masa ha tenido asociada a esta categoría, 75% en ESCUELAS AGUIRRE y 82% en ALCOBENDAS (Tablas 6.4 y 6.5). El SO₄²⁻, por su parte ha presentado valores más bajos, 56% en ESCUELAS AGUIRRE y 65% en ALCOBENDAS, ya que también se ha encontrado asociado con el tráfico y con las partículas crustales (Tablas 6.4 y 6.5).

En las Figuras 7.8 y 7.9 se han representado los mapas de valores de FPC para los días en que se han registrado valores extremos de NH₄⁺ en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente. Los valores obtenidos para esta función no son en general muy elevados, variando en su mayor parte entre 0.2 y 0.6 en todo el dominio.

En ambos emplazamientos la mayor parte de las celdas significativas han correspondido al interior de la Península Ibérica y a zonas del Atlántico muy próximas a ella. Esto puede indicar que los valores más altos de concentración de NH₄⁺ se han alcanzado en condiciones de un débil gradiente de presión a nivel sinóptico. Es decir, en las situaciones de estancamiento atmosférico que han dado lugar a los más importantes episodios antropogénicos locales identificados, y también durante episodios regionales en los que dominan las circulaciones

atmosféricas a mesoescala. En consecuencia serían las emisiones procedentes de fuentes locales y/o regionales las responsables de los altos niveles de concentración de compuestos inorgánicos secundarios en la cuenca aérea de Madrid.

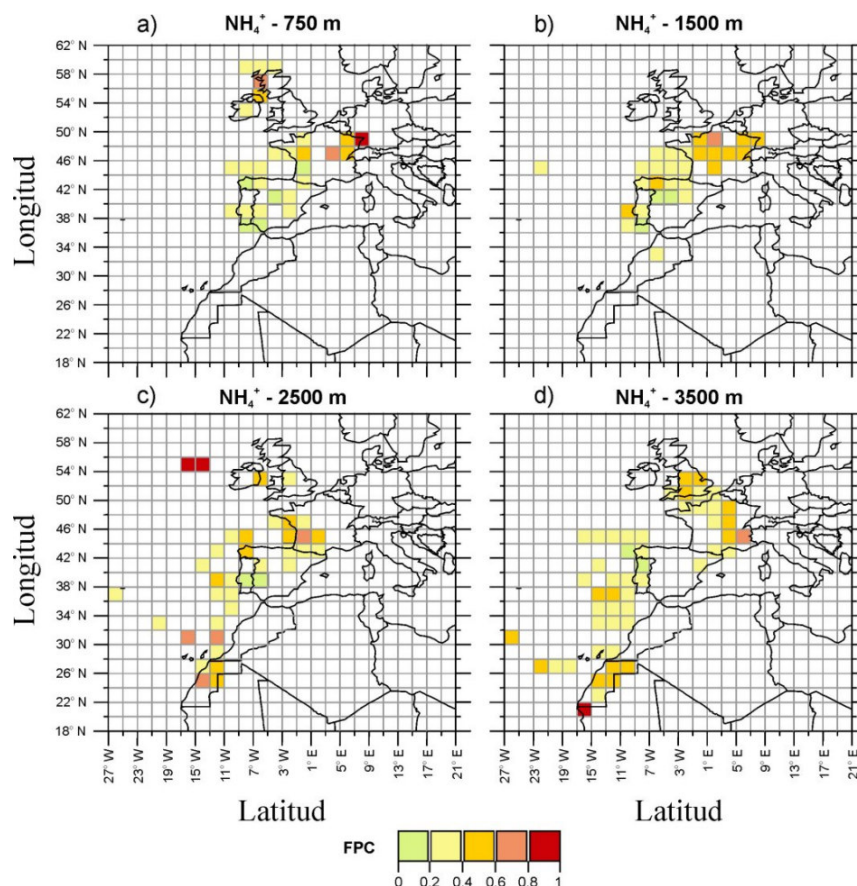


Figura 7.8. Valores de FPC calculados para los días en los que durante el muestreo realizado en ESCUELAS AGUIRRE se registraron concentraciones extremas de NH_4^+ ($> 1.89 \mu\text{gNH}_4^+/\text{m}^3$). Cada mapa corresponde a las retrotrayectorias calculadas desde distintas alturas de partida (750, 1500, 2500 y 3500 m AGL). Sólo se han representado valores estadísticamente significativos para un nivel de confianza del 95%.

Sin embargo en el caso de ESCUELAS AGUIRRE se han obtenido también valores significativos en algunas celdas de la malla situados principalmente sobre Francia, no así en ALCOBENDAS. Por ello se podría concluir que en ocasiones no demasiado frecuentes, se producen aportes de CIS procedentes de la Europa continental a los niveles registrados en Madrid. Los mapas de FPC referentes a los valores extremos de SO_4^{2-} registrados en ESCUELAS AGUIRRE muestran resultados similares a los obtenidos para el NH_4^+ (Figura 7.10).

De todas maneras hay que puntualizar que en el caso de este tipo de compuestos de naturaleza secundaria, el método de cálculo de FPC o análisis de residencia temporal, puede no proporcionar resultados tan evidentes como los obtenidos con otros componentes relativamente inertes como Al, Ti o Na.

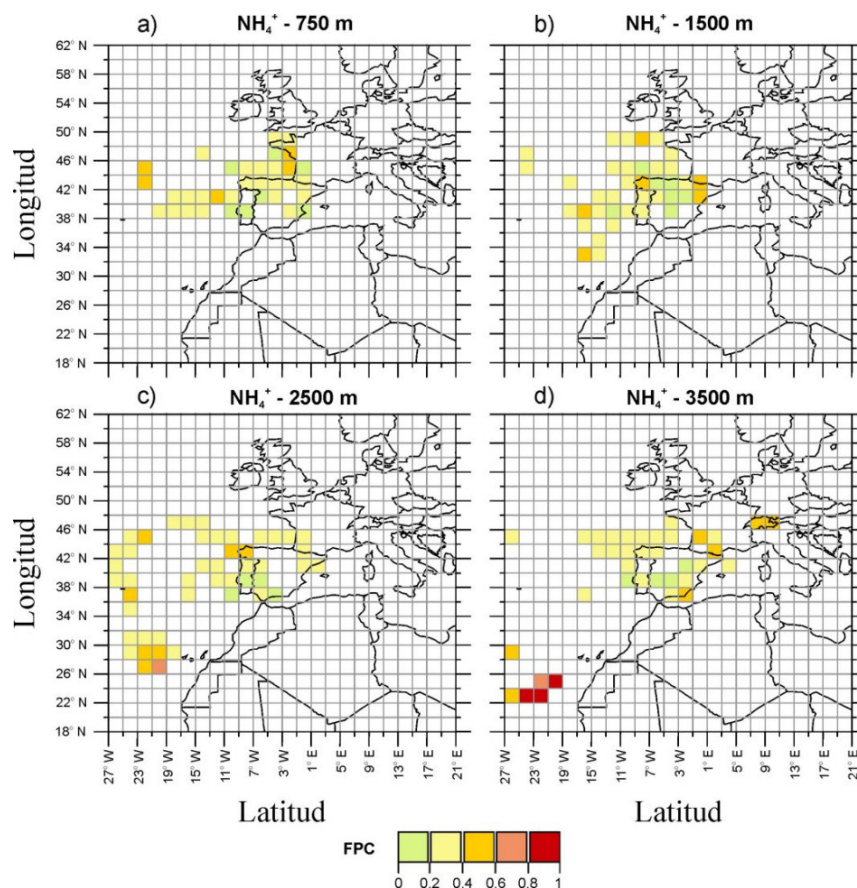


Figura 7.9. Valores de FPC calculados para los días en los que durante el muestreo realizado en ALCOBENDAS se registraron concentraciones extremas de NH_4^+ ($> 2.51 \mu\text{gNH}_4^+/\text{m}^3$). Cada mapa corresponde a las retrotrayectorias calculadas desde distintas alturas de partida (750, 1500, 2500 y 3500 m AGL). Sólo se han representado valores estadísticamente significativos para un nivel de confianza del 95%.

Los CIS se forman a partir de las emisiones de los gases precursores SO_2 y NO_x , los cuales pueden transformarse a partículas de sulfato y nitrato a través de distintos procesos en la atmósfera, como los expuestos en el Capítulo 1, cuya duración comprende desde algunas horas hasta más de un día (Hidy, 1994). Este tipo de análisis sólo tiene en cuenta los procesos de dinámica y no los de química atmosférica. Por ello no considera posibles transformaciones en la composición de las partículas producidas durante el desarrollo de la trayectoria calculada (Gimeno et al., 1995a,b).

En conclusión el análisis de tiempo de residencia realizado no muestra con tanta claridad como en otros casos la existencia de procesos de transporte a larga distancia de estos compuestos en los emplazamientos de medida, aunque parece indicar que son las emisiones procedentes de fuentes locales las que contribuyen en gran medida a los niveles extremos de CIS en Madrid, tanto en el emplazamiento de medida urbano como en el suburbano.

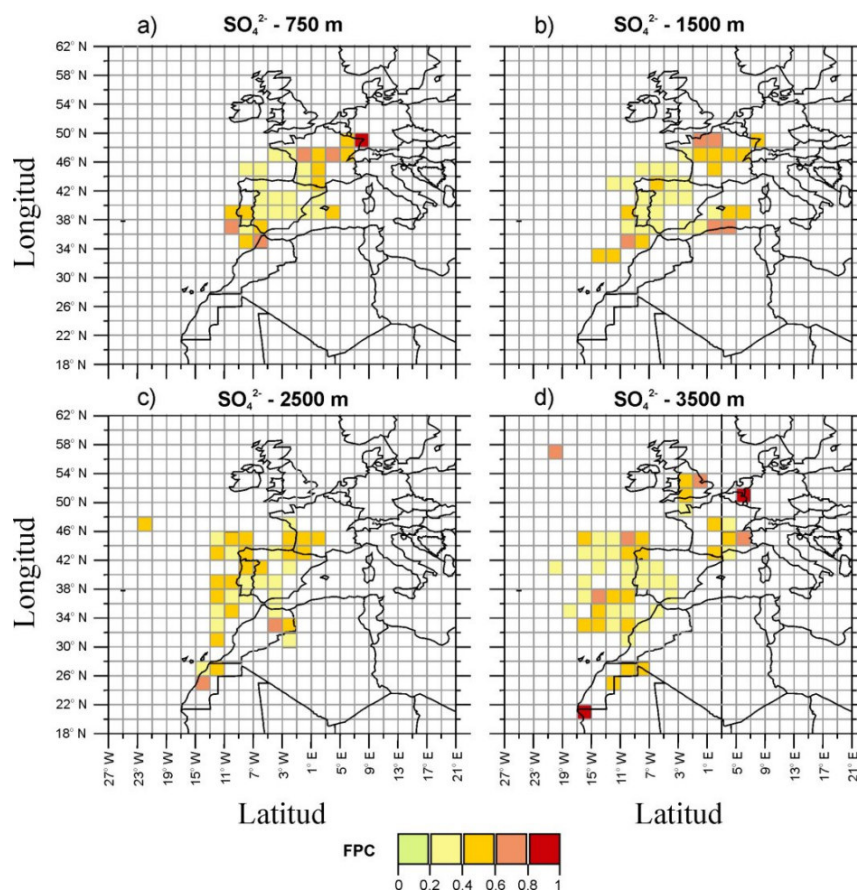


Figura 7.10. Valores de FPC calculados para los días en los que durante el muestreo realizado en ESCUELAS AGUIRRE se registraron concentraciones extremas de SO_4^{2-} ($> 6.76 \mu\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$). Cada mapa corresponde a las retrotrayectorias calculadas desde distintas alturas de partida (750, 1500, 2500 y 3500 m AGL). Sólo se han representado valores estadísticamente significativos para un nivel de confianza del 95%.

7.4 CONCLUSIONES.

El análisis probabilístico de tiempo de residencia llevado a cabo combinando el cálculo de retrotrayectorias y la caracterización química de PM₁₀, en dos emplazamientos de medida de la cuenca aérea de Madrid ha permitido extraer los siguientes resultados:

- Parte del desierto del Sáhara (Argelia y Marruecos) se ha identificado como la principal región fuente de partículas minerales, que a través de procesos de transporte a larga distancia afectan a la cuenca aérea de Madrid. También se han identificado las rutas de transporte que siguen las masas de aire cargadas de polvo procedentes del desierto del Sahel, a través del Atlántico. Para ello se ha utilizado en este análisis como trazador el Al, aunque también ha resultado ser un indicador válido el Ti. Es de resaltar la importancia de haber determinado componentes trazadores de los aportes de polvo Norteafricano, incluso en un entorno urbano bajo una fuerte influencia del tráfico.
- El Océano Atlántico ha sido identificado como una fuente intermedia de los niveles de Na y Cl⁻ registrados en Madrid. Esto apunta a la existencia de aportes ocasionales de aerosol marino a la composición del PM₁₀ en la cuenca aérea de Madrid, asociados a sistemas frontales procedentes de los sectores NW, W y SW de dicho Océano.
- En el caso de los compuestos inorgánicos secundarios y utilizando el NH₄⁺ como trazador, no ha sido posible definir con claridad posibles regiones fuente remotas. Las fuentes de procedencia local parecen ser las causantes de los niveles extremos alcanzados por estos contaminantes en las series de datos obtenidas, tanto en el emplazamiento de medida urbano como en el suburbano. Queda así patente la complicación de utilizar componentes asociados a compuestos secundarios como trazadores, ya que no se originan directamente en las regiones fuente.

CAPÍTULO 8. - CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO

En los Capítulos 4 al 7 de la presente memoria se han presentado y explicado pormenorizadamente los resultados obtenidos en las distintas fases de trabajo desarrolladas. En cada uno de estos capítulos se ha incluido un último apartado de resumen de resultados, el conjunto de los cuales se ha sintetizado y expuesto a continuación.

8.1 RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES DE ESTE TRABAJO.

El análisis de las series anuales de datos de concentración de partículas registrados en 2 estaciones de fondo rural, 1 estación de fondo urbano y 10 estaciones urbanas situadas en la cuenca aérea de Madrid durante el periodo 1996 - 2000, junto a la información obtenida en una fase experimental llevada a cabo entre 1999 y 2001 en un emplazamiento urbano (ESCUELAS AGUIRRE) y otro suburbano (ALCOBENDAS), ha permitido obtener una serie de resultados relativos a los niveles medios de concentración de partículas en suspensión existentes en dicha cuenca.

En consecuencia los valores medios de concentración de partículas registrados en estaciones de fondo rural han variado aproximadamente en el rango 18 - 20 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$, en estaciones de fondo urbano entre 32 y 33 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y en estaciones urbanas de tráfico moderado a intenso, en los rangos 36 - 46 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 55 - 91 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$. En un emplazamiento urbano se ha obtenido un valor medio de 35 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y en uno suburbano un valor de 21 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. En el emplazamiento suburbano se obtuvo además un valor medio de 18 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$.

Las estaciones han registrado diferentes variaciones estacionales medias, en función del entorno en el que han estado ubicadas. Ello refleja por un lado la influencia de fuentes de partículas de distinta naturaleza, y por otro la de factores meteorológicos como la precipitación, el desarrollo de situaciones de fuerte estabilidad atmosférica o de procesos de transporte de partículas a larga distancia.

Las estaciones situadas en entornos urbanos han registrado sus valores más altos en el periodo Diciembre - Febrero, debido a un aumento en las emisiones de partículas de las fuentes antropogénicas, como el tráfico o los procesos de combustión, y a la generación con relativa frecuencia de situaciones de alta estabilidad atmosférica de varios días de duración. En estos

casos la capacidad dispersiva de la atmósfera es menor y la capa de mezcla es muy reducida, lo que favorece la acumulación de dichas emisiones. Este tipo de episodios de altos niveles de concentración de partículas producidos por las emisiones antrópicas de fuentes locales, se han identificado a lo largo de todo el año, constituyendo en promedio el 67% de los anuales. En el periodo de Invierno se han generado los eventos antropogénicos de mayores niveles asociados (hasta $126 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y por encima de $117 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ de promedio en un episodio de 6 días de duración registrado en la estación suburbana de ALCOBENDAS en Diciembre de 2001) y de mayor duración (hasta 9 días seguidos en un episodio producido en Diciembre de 1999), durante las situaciones de fuerte estabilidad atmosférica antes mencionadas.

El alto grado de influencia de las fuentes antrópicas durante el periodo de Invierno, en especial del tráfico rodado, se ha manifestado en un comportamiento simultáneo entre los niveles de concentración de partículas y los de NO_x y CO en ciclos semanales y en un elevado contenido de partículas finas en los niveles de concentración de PM_{10} , con un ratio medio $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ obtenido en ESCUELAS AGUIRRE de 0.82 y de 0.70 en ALCOBENDAS.

En contraste en el periodo de Verano la capa de mezcla está más desarrollada y las emisiones asociadas al tráfico y a los sistemas de combustión son menores. Sin embargo una serie de factores característicos del periodo estival favorecen el que durante el mismo se registre un máximo relativo de concentración de partículas en la cuenca aérea de Madrid. Entre ellos se incluirían los asociados al desarrollo de episodios regionales. Tales episodios se caracterizan por la ausencia de una advección significativa de masas de aire a nivel sinóptico, el predominio en consecuencia de las circulaciones de viento a escala regional, los fenómenos convectivos de resuspensión de polvo terrestre por el intenso calentamiento de la superficie y una intensa actividad fotoquímica de la atmósfera que favorece la formación de compuestos secundarios como el O_3 y el sulfato particulado. Los episodios regionales se han producido exclusivamente entre los meses de Mayo y Septiembre constituyendo en promedio el 15% de los detectados anualmente.

En el periodo de Verano también se produce una mayor frecuencia de ocurrencia de episodios de intrusión de polvo Norteafricano y menores niveles medios de precipitación. Durante los aportes de partículas minerales procedentes de los desiertos Norteafricanos, se han detectado aumentos bruscos y simultáneos en las series temporales de datos diarios de concentración de partículas, tanto de estaciones urbanas como de fondo urbano y rural. El 25% de los episodios de altos niveles de concentración de partículas identificados anualmente se ha relacionado con intrusiones de polvo Norteafricano de origen desértico. Este tipo de eventos han tenido lugar especialmente durante el periodo Mayo - Agosto aunque también se han

producido en Marzo y/o Octubre según el año, coincidiendo con episodios de contaminación antropogénica local.

Los ratios medios $PM_{2.5}/PM_{10}$ obtenidos para valores diarios simultáneos en el periodo de Verano han sido menores que durante el resto del año, 0.73 en el entorno urbano y 0.44 en el suburbano, lo que se relaciona con mayores aportes de partículas de granulometría gruesa.

Todo ello revela una mayor influencia de procesos naturales de producción de partículas con respecto a otras épocas del año. Por ello las estaciones rurales, apenas influenciadas por las fuentes antropogénicas, han alcanzado sus mayores niveles medios de concentración de partículas en el periodo de Verano, mientras que en el de Invierno los niveles registrados en ella han sido mucho más reducidos.

Como rasgo general todas las estaciones de medida analizadas han registrado los menores valores en los meses de Primavera, debido a un aumento de los niveles medios de precipitación y a una menor ocurrencia de situaciones episódicas de altos niveles de partículas.

El estudio realizado con las series de datos anuales del periodo 1996 - 2001 en las distintas estaciones y emplazamientos de medida estudiados, ha permitido extraer una serie de conclusiones con respecto a los requerimientos de la Directiva 1999/30/CE en lo concerniente a valores límite de concentración de partículas.

En la cuenca aérea de Madrid, sólo se cumplen los requerimientos de la Fase II (valor límite anual de $20 \mu gPM_{10}/m^3$ y un máximo de 7 superaciones al año del valor límite diario de $50 \mu gPM_{10}/m^3$) en zonas de fondo rural. En emplazamientos suburbanos y urbanos y en lo que respecta a los requerimientos de la Fase I (valor límite anual de $40 \mu gPM_{10}/m^3$ y un máximo de 35 superaciones al año del valor límite diario de $50 \mu gPM_{10}/m^3$) sólo algunas estaciones cumplirían el correspondiente al valor límite anual, aunque todas las estaciones han sobrepasado el correspondiente al valor límite diario. Ello pese a no considerar aquellos días en que se han producido aportes de polvo Norteafricano de origen natural. Tales aportes no son desdeñables, pudiendo influir hasta en un 29% de las superaciones producidas en un emplazamiento urbano como puede ser el Paseo de Recoletos en Madrid. En cualquier caso serían las fuentes locales, sobre todo el tráfico, las principales causantes de la superación de los valores límite de concentración de PM_{10} en los entornos urbanos de Madrid.

Sin embargo se ha podido determinar que en el área metropolitana de Madrid, los valores límite de concentración de PM_{10} establecidos por la Directiva 1999/30/CE no parecen

adecuados, ya que no existe una equivalencia entre el anual y el diario. Para las estaciones urbanas estudiadas se ha obtenido que a un valor límite anual de $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ le corresponderían o bien 91 superaciones diarias del valor límite diario $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, o bien 35 superaciones diarias de un valor límite diario de $64 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$. Por otro lado es necesario realizar intercomparaciones entre cada equipo automático que se utilice y un equipo manual de referencia, ya que el factor de corrección propuesto por defecto de 1.3 parece demasiado elevado para el caso de Madrid. Caso de aplicarse este factor ninguna estación de las analizadas en entornos urbanos y suburbanos durante 1996 - 2000 podría cumplir ningún valor límite, variando el valor anual medio entre 42 y $60 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y el número medio anual de superaciones del valor límite diario entre 97 y 208.

En el caso del valor límite diario recomendado para $\text{PM}_{2.5}$, $35 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, únicamente se ha podido valorar su cumplimiento en el emplazamiento suburbano de ALCOBENDAS. Se ha determinado que a lo largo de 2001 dicho valor límite se superaría más días de lo permitido, el 10% de los días del año, y fundamentalmente por efecto de emisiones antropogénicas en episodios de contaminación antropogénicos locales, acaecidos entre los meses de Noviembre y Febrero.

El estudio de la composición química de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ realizado con las muestras obtenidas en ambos emplazamientos de medida, ha permitido determinar el origen mayoritariamente antrópico del material particulado registrado en Madrid, aunque con aportes significativos de partículas de naturaleza mineral.

El compuesto más abundante obtenido con diferencia en ambas fracciones granulométricas ha sido el carbono no-mineral, $\text{C}_{\text{no-mineral}}$, asociado a emisiones de partículas antrópicas producidas en procesos de combustión. El resto de los componentes más abundantes han sido componentes de naturaleza inorgánica secundaria, sulfato no marino, nmSO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ , y de naturaleza mineral o crustal como SiO_2 , CO_3^{2-} , y en menor medida Fe y Ca.

Los componentes asociados a tráfico y procesos de combustión como $\text{C}_{\text{no-mineral}}$ y ciertos metales, Pb, V, Ni, Cd, así como nmSO_4^{2-} y NH_4^+ (secundario) de naturaleza antrópica, han estado contenidos en su mayor parte en la fracción de tamaño fina o $\text{PM}_{2.5}$. Por su parte los componentes asociados a partículas de origen mineral SiO_2 , CO_3^{2-} , Fe, Ca, Ba, Sr, Mg o Mn y de aerosol marino Na y Cl, lo han estado a la fracción gruesa, $\text{PM}_{2.5}\text{-PM}_{10}$. El NO_3^- por su parte ha presentado una distribución granulométrica intermedia entre las fracciones de tamaño fina y gruesa.

El análisis de formación de compuestos inorgánicos secundarios ha permitido determinar que el SO_4^{2-} ha estado principalmente asociado al NH_4^+ formando partículas de sulfato amónico en la fracción de tamaño fina. El NO_3^- en cambio ha estado combinado con otro tipo de cationes principalmente Ca^{2+} , aunque también Mg^{2+} y Na^+ procedentes de partículas de origen mineral y marino. Las partículas así constituidas de nitrato cálcico, magnésico y sódico, han presentado tamaños comprendidos en el rango de las partículas gruesas. El NO_3^- sólo se ha combinado con NH_4^+ para formar nitrato amónico cuando ha habido un exceso de NH_4^+ disponible y en periodos de temperaturas relativamente bajas correspondientes al periodo de Otoño - Invierno, debido a la alta presión de vapor de este compuesto.

Un análisis simplificado de contribución de fuentes basado en la suma de componentes químicos en grupos genéricos (partículas minerales, aerosol marino, compuestos inorgánicos secundarios, carbono no-mineral y metales pesados) ha permitido realizar estimaciones de las contribuciones de las distintas fuentes.

En las series de datos de PM_{10} el $\text{C}_{\text{no-mineral}}$ y las partículas crustales han presentado las mayores contribuciones medias, las cuales han resultado ser del mismo orden en ambos emplazamientos, 30% ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en ESCUELAS AGUIRRE y 26% ($8.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en ALCOBENDAS. En el caso de las series de datos correspondientes a $\text{PM}_{2.5}$ las máximas contribuciones han correspondido exclusivamente a fuentes antropogénicas, representando el $\text{C}_{\text{no-mineral}}$ y los compuestos inorgánicos secundarios (suma de sulfato, nitrato y amonio) más del 50% de la masa en ambos emplazamientos. Las contribuciones naturales, partículas crustales y marinas, han sido bastante más reducidas que las correspondientes al PM_{10} , ya que este tipo de emisiones presentan una granulometría típicamente gruesa.

Se ha estimado asimismo una contribución de $12.3 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y de $7.7 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ del tráfico local en Madrid, considerando que ESCUELAS AGUIRRE es un emplazamiento representativo de un entorno urbano bajo la influencia de un flujo de tráfico intenso y ALCOBENDAS de uno entorno suburbano típico de Madrid.

El análisis estadístico (factorial combinado con regresión multilíneal) ha permitido obtener 5 factores independientes identificables como categorías o fuentes de PM_{10} en Madrid, así como sus perfiles químicos. En conjunto los factores obtenidos han podido explicar un 87% de la variabilidad total de los datos en ESCUELAS AGUIRRE y un 83% en ALCOBENDAS, así como asociar el 95 y 99% respectivamente de la masa en promedio, a las fuentes que representan (Tabla 8.1).

Tabla 8.1. Contribuciones medias de las distintas fuentes identificadas a los niveles de PM_{10} registrados en un emplazamiento urbano y uno suburbano de Madrid.

Fuente	ESCUELAS AGUIRRE	ALCOBENDAS
CRUSTAL	26% - $12.7 \mu gPM_{10}/m^3$	31% - $9.6 \mu gPM_{10}/m^3$
TRÁFICO	48% - $23.5 \mu gPM_{10}/m^3$	34% - $10.7 \mu gPM_{10}/m^3$
SECUNDARIAS	18% - $9.0 \mu gPM_{10}/m^3$	22% - $6.9 \mu gPM_{10}/m^3$
MARINAS	3% - $1.7 \mu gPM_{10}/m^3$	6% - $1.8 \mu gPM_{10}/m^3$
INDUSTRIAL	-	6% - $2.0 \mu gPM_{10}/m^3$

Tales fuentes han incluido a las partículas de naturaleza crustal o mineral, que ha representado más del 70% de la masa de componentes como Al o Ti y entre el 40 y el 60% de la de Ca, Mg, K, Fe o Mn. Otra fuente representa las emisiones de partículas asociadas al tráfico incluidas las resuspendidas a su paso. Por ello esta fuente ha incluido la mayor parte del C y de metales traza como Pb, Zn, Fe, Cu o Ba asociadas a sus emisiones, en torno al 70% del nitrato y cantidades variables de componentes crustales como Ca, Mg o Mn. La diferencia entre las contribuciones asociadas al tráfico en el emplazamiento urbano y suburbano, $12.8 \mu gPM_{10}/m^3$, ha resultado ser muy similar a la estimación de la contribución asociada al tráfico local obtenida con el análisis de aporte de fuentes simplificado, $12.3 \mu gPM_{10}/m^3$.

Otra categoría identificada ha sido la de partículas secundarias, que ha agrupado la mayor parte de la masa de NH_4^+ y SO_4^{2-} y cantidades menores de NO_3^- , lo que indica la formación de partículas de sulfato amónico y en menor cantidad de nitrato amónico. También se ha identificado al aerosol marino, que ha agrupado la mayor parte de la masa de Cl^- y el Na.

En el entorno suburbano de ALCOBENDAS se ha identificado por último, una categoría industrial que ha contenido cantidades variables de ciertos metales como el Cr, Ni o Zn y un pequeño porcentaje de C. Ello se asocia a procesos de fundición y elaboración de piezas metálicas desarrollados en el polígono industrial cercano.

La evolución estacional de las distintas categorías de PM_{10} ha confirmado los resultados obtenidos previamente, puesto que tanto las partículas crustales como las secundarias presentan valores más altos en los meses de Verano. Ello es debido a la resuspensión asociada al viento y a los procesos convectivos, y a la mayor actividad fotoquímica de la atmósfera en esta época del año que favorece la formación de este tipo de partículas, en particular del sulfato amónico. En ambos emplazamientos se han registrado además valores máximos puntuales de aportes crustales durante procesos de intrusión de polvo Norteafricano, más frecuentes en los meses de Verano pero también en los meses de Marzo y Octubre.

En el periodo de Otoño - Invierno los aportes a la masa de PM_{10} asociados al tráfico han sido más elevados que durante el resto del año. Durante el mismo, el tráfico rodado es más intenso y son frecuentes los periodos de estancamiento atmosférico, que dan lugar a la formación de episodios de altos niveles de concentración de partículas de varios días de duración. En el periodo de Verano dichos aportes han disminuido debido a que el número de vehículos en circulación es menor por coincidir con un periodo de vacaciones y la capa de mezcla alcanza una altura mayor, lo que permite un mayor grado de dispersión de las emisiones procedentes de los vehículos.

El aerosol marino ha presentado un valor de fondo bastante bajo durante todo el año, en torno a $1 \mu gPM_{10}/m^3$, estando asociado a las masas de aire de origen Atlántico que atraviesan la cuenca. Ocasionalmente se han registrado valores máximos durante el paso de frentes, en Invierno y Primavera en ESCUELAS AGUIRRE y en Otoño e Invierno en ALCOBENDAS.

La mayor parte de las superaciones del valor límite diario de $50 \mu gPM_{10}/m^3$ registradas en el periodo de muestreo, se han producido durante episodios antropogénicos locales. En estos casos la contribución media asociada al tráfico ha sido la más elevada, superando el 50% de la masa en ESCUELAS AGUIRRE y siendo del orden del 45% en ALCOBENDAS.

En aquellos días en que se ha superado el valor límite diario coincidiendo con episodios de intrusión de polvo Norteafricano, la aportación crustal ha sido la predominante representando en promedio el 48 y el 64% de la masa en ESCUELAS AGUIRRE y ALCOBENDAS respectivamente. En días concretos esta contribución crustal a superado por si sola el valor límite diario de $50 \mu gPM_{10}/m^3$, lo que indica que en Madrid los aportes naturales de PM_{10} (locales + transportados de regiones remotas) pueden por si solos rebasar el valor límite diario de concentración establecido.

Las superaciones producidas durante episodios regionales han sido las menos numerosas. En estos casos las contribuciones de tráfico, crustal y secundaria han estado más repartidas que en los casos anteriores, aunque la más abundante ha sido la crustal en ambos emplazamientos. Es de resaltar que la contribución de partículas secundarias ha sido más alta que la obtenida en el resto de episodios, superando el 20% de la masa en promedio. Esto es debido a las condiciones favorables que se producen en este tipo de episodios para la resuspensión de polvo terrestre por efectos convectivos y para la formación de partículas secundarias.

En aquellos días en que se han registrado valores de concentración superiores a $35 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, las mayores contribuciones han correspondido a las emisiones asociadas a fuentes antrópicas, $C_{\text{no-mineral}}$ principalmente y compuestos inorgánicos secundarios. En ESCUELAS AGUIRRE la contribución crustal ha sido asimismo relevante, del mismo orden que la de los compuestos inorgánicos secundarios.

En cuanto a la identificación de regiones fuente remotas de aportes de PM_{10} a los niveles registrados en Madrid, llevado a cabo a partir del análisis probabilístico de tiempo de residencia que combina el cálculo de retrotrayectorias y la caracterización química del PM_{10} , ha permitido extraer los siguientes resultados:

- Se ha identificado el Atlas Marroquí, el Sahara occidental y el interior de Argelia, como las principales regiones fuente de partículas minerales, que a través de procesos de transporte a larga distancia afectan a la cuenca aérea de Madrid. Utilizando en este análisis como trazador el Al, aunque también ha resultado ser un indicador válido el Ti, se han identificado asimismo las rutas de transporte que siguen las masas de aire cargadas de polvo procedentes del desierto del Sahel, a través del Atlántico. El hecho de haber podido determinar componentes trazadores de los aportes de polvo Norteafricano, en un entorno urbano bajo una fuerte influencia del tráfico como ESCUELAS AGUIRRE, puede resultar muy útil para la detección en un futuro de este tipo de eventos en Madrid.
- El Océano Atlántico ha sido identificado como una fuente intermedia de los niveles de Na y Cl^- registrados en Madrid. Este resultado se interpreta como que se producen aportes ocasionales de aerosol marino a los niveles de PM_{10} registrados en la cuenca aérea de Madrid, asociados a sistemas frontales procedentes de los sectores NW, W y SW de dicho Océano. Ello confirma los resultados derivados del análisis de identificación y contribución de fuentes.
- En el caso de los compuestos inorgánicos secundarios, no ha sido posible definir con claridad posibles regiones fuente remotas. Las fuentes de procedencia local parecen ser las causantes de los niveles extremos alcanzados por estos contaminantes en las series de datos obtenidas, tanto en el emplazamiento de medida urbano como en el suburbano.

En conclusión y como revisión de los objetivos planteados originalmente, puede afirmarse que el trabajo presentado en esta memoria ha permitido:

- Evaluar los niveles existentes de partículas en la región de Madrid en distintos rangos granulométricos y distintos entornos, así como caracterizar las situaciones que dan lugar a la formación de situaciones episódicas de altos niveles de concentración.
- Determinar la incidencia que tienen los aportes de partículas minerales procedentes de las regiones desérticas del Norte de África en la zona central de la Península.
- Estimar el cumplimiento de los requerimientos de la Directiva 1999/30/CE de calidad del aire en lo referente a partículas en esta región.
- Caracterizar químicamente el material particulado en un entorno urbano y uno suburbano de la cuenca aérea de Madrid, en los rangos PM_{10} y $PM_{2.5}$ así como realizar un análisis de identificación y contribución de fuentes a los niveles obtenidos.

8.2 FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.

Los resultados y conclusiones que se recogen en esta memoria han puesto de manifiesto la importancia de la caracterización físico - química del material particulado, para el conocimiento de la situación en una región determinada, como puede ser la cuenca aérea de Madrid, con relación a este contaminante atmosférico.

Es necesario decir que en la que respecta a los valores límite establecidos en la Directiva europea de calidad del aire, los niveles de concentración de PM_{10} registrados en estaciones de vigilancia y control de la calidad del aire, han revelado una situación crítica en las zonas urbanas, principalmente en aquellas que se encuentran bajo la influencia directa de las emisiones asociadas al tráfico rodado. La fracción granulométrica $PM_{2.5}$ también ha registrado unos niveles ambientales elevados en entornos urbanos y semiurbanos, en virtud de los valores límite que se están considerando actualmente en una revisión de dicha Directiva. Sin embargo la aplicación de cualquier estrategia de reducción de emisiones ha de estar basada en un sólido fundamento científico que parta de la identificación y cuantificación de las fuentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$, así como del conocimiento de los procesos atmosféricos específicos que intervienen en su formación y transporte a través de la cuenca aérea de Madrid.

En este trabajo se ha profundizado en algunos de dichos procesos, habiéndose obtenido conclusiones relevantes acerca de las fuentes naturales y antropogénicas de partículas, que contribuyen a los niveles registrados en un área geográfica de características particulares como es la cuenca aérea de Madrid. No obstante tal conocimiento ha puesto al descubierto la

necesidad de profundizar en diferentes líneas, a la vista de la evolución del estado del arte y de los resultados que se están obteniendo en otras áreas de España y del resto del mundo por la comunidad científica. Algunas de las principales líneas identificadas se mencionan a continuación:

- Realización de estudios de contribución de fuentes de $PM_{2.5}$ en entornos representativos de fondo rural, suburbano y urbano con la misma metodología aplicada en este estudio para PM_{10} , dada la relevancia que puede cobrar la fracción $PM_{2.5}$ del material particulado en la futura Normativa europea de calidad del aire.
- Identificación y estudio de la contribución de aportes de material particulado procedentes del continente europeo. Para discernir entre estos aportes y los existentes en la cuenca aérea, sería necesario contar con medidas de composición química en un entorno de fondo rural.
- Caracterización de los episodios regionales y cuantificación de la formación de compuestos inorgánicos y orgánicos secundarios durante las distintas épocas del año, a partir de las emisiones de sus precursores, procedentes principalmente de las zonas urbanas de la cuenca. Para ello es preciso estudiar con más detalle algunos procesos físico - químicos de formación y transporte de partículas y de precursores de las mismas ya identificados, y su interpretación conjunta con procesos de dinámica atmosférica en la zona. Las herramientas a utilizar deberían incluir medidas en continuo de partículas en distintos rangos de tamaño y de componentes químicos específicos con una resolución temporal superior a la diaria, así como el uso de modelos meteorológicos a escala regional y de sensores de detección remota.
- Finalmente y en lo concerniente a los efectos sobre la salud atribuibles al material particulado atmosférico, sería de gran interés proseguir y ampliar la medida y caracterización de partículas en distintas fracciones de tamaño, incluyendo los rangos submicrométricos, para obtener una base de datos extensa que pueda ser utilizada en estudios multidisciplinarios incluyendo los epidemiológicos a realizar en la región de Madrid.

8.3 PUBLICACIÓN DE RESULTADOS.

Los resultados presentados en este trabajo en su mayor parte han sido publicados o se encuentran en fase de publicación en las siguientes revistas nacionales e internacionales:

Artiñano B., Querol X., Salvador P., Rodríguez S., Alonso D.G. and Alastuey A., 2001. Assessment of airborne particulate levels in Spain in relation to the new Eu-Directive. *Atmospheric Environment*, 35, S43-S53.

Artiñano B., Salvador P. y Alonso D.G., 2001. La contaminación atmosférica por partículas en Madrid. Situación actual y perspectivas ante la nueva directiva europea. *Ingeniería Municipal*, 158, 24-33.

Artiñano B., Salvador P., Alonso D.G., Querol X. and Alastuey A., 2003. Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution*, 125, 453-465.

Salvador P., Artiñano B., Alonso D.G., Querol X. and Alastuey A., 2004. Identification and characterisation of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment*, 38(3), 435-447.

Artiñano B., Salvador P., Alonso D.G., Querol X. and Alastuey A., 2004. Influence of traffic on the PM₁₀ and PM_{2.5} urban aerosol fractions in Madrid (Spain). Aceptado para su publicación en *The Science of the Total Environment*. En prensa.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artiñano B., Salvador P., Mantilla E., García do Santos S., Fernández Patier R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A. and Menéndez M., 2004. Levels of PM in rural, urban and industrial sites in Spain. Aceptado para su publicación en *The Science of the Total Environment*. En prensa.

Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Rodríguez S., Artiñano B., Salvador P., García do Santos S., Fernández Patier R., Ruiz C. J., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Menéndez M. and Gil J.I., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. Enviado para su publicación a *Journal of Aerosol Science*.

También han dado lugar a una serie de publicaciones tanto a través del Servicio de Publicaciones del Ministerio de Medio Ambiente como del CIEMAT:

Salvador P. y Artiñano B., 2000. Evaluación de la contaminación atmosférica producida por partículas en suspensión en las redes de calidad del aire de la Comunidad de Madrid. Serie Informes Técnicos CIEMAT, Nº 921. Editorial CIEMAT, Madrid. ISSN-1135-9420. 138 pp.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artiñano B., Salvador P., García do Santos S., Fernández Patier R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A. y Menéndez M., 2003. Niveles y composición de PM₁₀ y PM_{2.5} en España. Informe Final. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Medio Ambiente, 428 pp.

Es necesario añadir que a lo largo del desarrollo de las distintas fases de este trabajo los resultados han sido presentados en los siguientes congresos y workshops nacionales e internacionales:

Artiñano B., Salvador P., D. Alonso and Querol X., Assessment of Airborne Particulate Matter in Madrid in the Light of the New EU-Directive. International EC Conference Air Quality in Europe: challenges for the 2000s. Venecia, Italia. 19 - 21 Mayo 1999.

Artiñano B., Salvador P., D. Alonso and Querol X., Atmospheric Particles in an Urban Quality Network: Implications of the New EU-Directive. 8th International Symposium: Transport and Air Pollution. Graz, Austria. 31 Mayo - 2 Junio 1999.

Salvador P., Alonso D.G. y Artiñano B., Contribución por tamaño de partícula al total de partículas en suspensión en atmósferas urbanas. XXVII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física. Valencia, España. 20 - 24 Septiembre 1999.

F. Plana, Alastuey A., Artiñano B., D. Alonso, Rodríguez S., Salvador P., Mantilla E., P.P. Ricote, A. López-Soler and Querol X., Natural and anthropogenic sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. Incidence of the new PM₁₀ limit value exceedences. EMEP/WMO Workshop on Fine Particles - Emissions, Modelling and Measurements Interlaken, Suiza. 22 - 25 Noviembre 1999.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., F. Plana, A. López-Soler, Artiñano B., Salvador P., Alonso D.G. and Mantilla E., 2001. Monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5} in urban areas in Spain. Workshop on Particulate Matter. DGXI - European Community and Ministerio de Medio Ambiente. Madrid, España. 31 Enero - 2 Febrero 2001.

Salvador P., Artiñano B., D. Alonso and Querol X., Total Suspended Particles and PM₁₀ in Ambient Air in Madrid (Spain). European Aerosol Conference 2001. Leipzig, Alemania. 3 - 7 Septiembre 2001. Proceedings publicados en *Journal of Aerosol Science*.

Alonso D.G., Artiñano B. and Salvador P., A Comparison of Gravimetric and Continuous Methods for PM₁₀ Measurements in Summer-Autumn Period in an Urban Area in Spain. European Aerosol Conference 2001. Leipzig, Alemania. 3 - 7 Septiembre 2001. Proceedings publicados en *Journal of Aerosol Science*.

Salvador P., Artiñano B., Alonso D.G., Alastuey A. y Querol X., Análisis de episodios típicos de contaminación por partículas en la atmósfera de Madrid. XXVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física. Sevilla, España. 24 - 27 Septiembre 2001.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artiñano B., Salvador P., Mantilla E., García do Santos S., Fernández Patier R., De la Rosa J., Sánchez de la Campa A. and Menéndez M., Levels of PM in rural, urban and industrial sites in Spain. The 7th International Highway and Urban Pollution Symposium. Barcelona, España. 20 - 23 Mayo 2002.

Artiñano B., Salvador P., D.G. Alonso, Querol X. and Alastuey A., Influence of traffic on urban aerosol at the PM₁₀ and PM_{2.5} fractions in Madrid. The 7th International Highway and Urban Pollution Symposium. Barcelona, España. 20 - 23 Mayo 2002.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artiñano B., Salvador P., Mantilla E., García do Santos S., Fernández Patier R., De la Rosa J., Sánchez de la Campa A. and Menéndez M., Niveles de partículas atmosféricas en suspensión en áreas rurales, urbanas e industriales de la Península Ibérica y Canarias. Seminario de Gestión Ambiental: La contaminación atmosférica por partículas en suspensión. Ayto. de Madrid, CSIC y Fundación Gas Natural. Madrid, España. 11 Junio 2002.

Artiñano B., Salvador P., Alonso D.G., Querol X. and Alastuey A., Caracterización y origen de las partículas en suspensión: La situación en Madrid. Seminario de Gestión Ambiental: La contaminación atmosférica por partículas en suspensión. Ayto. de Madrid, CSIC y Fundación Gas Natural. Madrid, España. 11 Junio 2002.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artíñano B., Salvador P., Mantilla E., García do Santos S., Fernández Patier R., De la Rosa J., Sánchez de la Campa A. and Menéndez M., Origen de las partículas en suspensión en España. Implicaciones en la implementación de la directiva europea de calidad del aire. VI Congreso Nacional del Medio Ambiente. Madrid, España. 25 - 29 Noviembre 2002.

Salvador P., Artíñano B., Alastuey A. and Querol X., Air mass origin and particle levels at the North-Western and Central Areas of the Iberian Peninsula. 3º Simposio de Meteorologia e Geofisica da APMG, 4º Encontro Luso-Espanhol de Meteorologia, Universidade de Aveiro, Portugal. 10 - 13 Febrero 2003.

Salvador P., Artíñano B., D.G. Alonso, Alastuey A. and Querol X., Identification of mineral elements as indicators of Saharan dust outbreaks. 3º Simposio de Meteorologia e Geofisica da APMG, 4º Encontro Luso-Espanhol de Meteorologia, Universidade de Aveiro, Portugal. 10 - 13 Febrero 2003.

Salvador P., Artíñano B., Querol X., Alastuey A. and García Do Santos S., Ambient levels and composition of PM10 and PM2.5 at an urban site in the Madrid region (Spain). European Aerosol Conference 2003, Madrid, España. 1 - 5 Septiembre 2003. Proceedings publicados en *Journal of Aerosol Science*.

Artíñano B., Salvador P., Querol X., Alastuey A., Costoya M., Vellón J.M., Cartelle D. and García Do Santos S., Characterization of PM10 and PM2.5 at a rural coastal site in Northwestern Spain. European Aerosol Conference 2003, Madrid, España. 1 - 5 Septiembre 2003. Proceedings publicados en *Journal of Aerosol Science*.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artíñano B., Salvador P., García do Santos S., Fernández Patier R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Menéndez M. and Gil J.I., PM10 and PM2.5 composition at rural, urban and industrial sites of Spain. European Aerosol Conference 2003, Madrid, España. 1 - 5 Septiembre 2003. Proceedings publicados en *Journal of Aerosol Science*.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Castillo S., Artíñano B., Salvador P., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A. and Menéndez M., Impact of african dust outbreaks on levels of atmospheric particulate in Spain. 2nd Workshop on Mineral Dust. París, Francia. 10 - 12 Septiembre 2003

REFERENCIAS

- Ahrens C.D., 1988. *Meteorology Today: an introduction to weather, climate and the environment*. West Publishing Company, 6th Edition. ISBN 0-534-37201-5. 528 pp.
- Alfaro S.C., Gaudichet A., Gomes L. and Maillé M., 1998. Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particle sizes and binding energies. *Geophysical Research Letters*, 25, 991-994.
- Allen A.G. and Harrison R.M., 1989. Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols. *Atmospheric Environment*, 23(7), 1591-1599.
- Allen G., Sioutas C., Koutrakis P., Reiss R., Lurmann F.W. and Roberts P.T., 1997. Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47, 682-689.
- Almeida S.M., Pio C.A., Freitas M. C. and Reis M.A., 2003. Events affecting air particulate matter in Lisbon. *Journal of Aerosol Science. Abstracts of EAC, Madrid 2003. Volume II*, S903-S904.
- Alonso D.G., Artíñano B. and Salvador P., 2001. A comparison of gravimetric and continuous methods for PM₁₀ measurements in the summer/autumn period in an urban area in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 32, S773-S774.
- Alpert D.J. and Hopke P.K., 1981. A determination of the sources of airborne particles collected during the regional air pollution air study. *Atmospheric Environment*, 15, 675-687.
- Alpert P., Neeman B.U. and Shay-El Y., 1990. Intermontly variability of cyclone tracks in the Mediterranean. *Journal of Climate*, 3, 1474-1478.
- Alves C., Pio C. and Duarte A., 2001. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, 35(32), 5485-5496.
- APEG, 1999. *The Airborne Particle Expert Group. Source Apportionment of Particulate Matter in the United Kingdom. Zone 4/F15*, Air and Environment Quality Division, Department of the Environment, Transports and the Regions. 94 pp.
- Artíñano B., Querol X., Salvador P., Rodríguez S., Alonso D.G. and Alastuey A., 2001a. Assessment of airborne particulate levels in Spain in relation to the new Eu-Directive. *Atmospheric Environment*, 35, S43-S53.
- Artíñano B., Salvador P. y Alonso D.G., 2001b. La contaminación atmosférica por partículas en Madrid. Situación actual y perspectivas ante la nueva directiva europea. *Ingeniería Municipal*, 158, 24-33.
- Artíñano B., Salvador P., Alonso D.G., Querol X. and Alastuey A., 2003. Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution*, 125, 453-465.
- Artíñano B., Salvador P., Alonso D.G., Querol X. and Alastuey A., 2004. Influence of traffic on the PM₁₀ and PM_{2.5} urban aerosol fractions in Madrid (Spain). Aceptado para su publicación en *The Science of the Total Environment*. En prensa.

- Ayers G.P., Keywood M.D. and Gras J.L., 1999. TEOM vs. manual gravimetric methods for determination of PM_{2.5} aerosol mass concentrations. *Atmospheric Environment*, 33, 3717-3721.
- Ashbaugh L., 1983. A statistical trajectory technique for determining air pollution source regions. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1096-1098.
- Ashbaugh L., Malm W. and Sadeh W., 1985. A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park. *Atmospheric Environment*, 19 (8), 1263-1270.
- Avila A., Queralt-Mitjans I. and Alarcón M., 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research*, 102, D18, 21977-21996.
- Avila A. and Alarcón M., 2003. Precipitation chemistry at a rural Mediterranean site : Between anthropogenic pollution and natural emissions. *Journal of Geophysical Research*, 108, D9, ACH 12-1 12-11.
- Baedecker P.A., Reddy M.M., Reimann K.J. and Sciammarella C.A., 1992. Effects of acidic deposition on the erosion of carbonate stone - experimental results from the U.S. National Acid Precipitation Assessment Program (NAPAP). *Atmospheric Environment*, 26B, 147-158.
- Bailey D.L.R. and Clayton P., 1982. The measurement of suspended particle and total carbon concentrations in the atmosphere using standard smoke shade methods. *Atmospheric Environment*, 16, 2683-2690.
- Baron P.A. and Willeke K., 1993. Aerosol Fundamentals. Chapter in "Aerosol Measurements: Principles, Techniques and Applications". Ed. by Willeke K. and Baron P.A., van Nostrand Reinhold. New York. 876 pp.
- Bennett W.D., Zeman K.L. and Kim C.S., 1994. Variability of particle deposition with age in adults with normal lung function. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 149, A840.
- Bennett W.D., Zeman K.L., Kim C.S. and Mascarella J., 1995. Enhanced deposition of fine particles in COPD patients spontaneously breathing at rest. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151, A262.
- Bergametti G., Dutot A., Buat-Ménard P., Losno R. and Remoudaki E., 1989. Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean. *Tellus*, 41B, 353-361.
- Bergametti G., Remoudaki E., Losno R., Steiner E., Chatenet B. and Buat-Ménard P., 1992. Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14, 501-513.
- Bresch J., Reiter E., Klitch M., Iyer H., Malm W. and Gebhart K., 1987. Origins of sulfur-laden air at national parks in the continental United States, in *APCA Transactions 10: Visibility Protection*, edited by P.S. Bhardwaja, Air Pollution Control Association. Pittsburgh, Pa..
- CAFE (Clean Air For Europe) Working Group on Particulate Matter. August 20th, 2003. Second Position Paper on Particulate Matter - draft for discussion -. Disponible en internet en: <http://www.itm.su.se/natverket/document.html>

- Canavos G.C., 1988. Probabilidad y Estadística. Aplicaciones y métodos. McGRAW-HILL, ISBN: 968-451-856-0. 651pp.
- Carrasco J.L. y Hernán M.A., 1993. Estadística multivariante en las ciencias de la vida. Fundamentos, métodos y aplicación. Centro de Investigación Bioestadística CIBEST. Editorial Ciencia 3 S.L., ISBN: 84-86204-54-2. 363 pp.
- Castromil S., 2001. La gestión de la calidad del aire en Madrid. Ingeniería Municipal, 166, 23-34.
- Cela R., 1994. Avances en Quimiometría Práctica. Universidade de Santiago de Compostela. Servicio de Publicacións e Intercambio Científico. ISBN: 84-8121-093-5. 503 pp.
- Chiapello I., Bergametti, Gomes L., Chatenet B., Dulac F., Pimenta J. and Santos Soares E. 1995. An additional low layer transport of Sahelian and Saharan dust over the North-Eastern Tropical Atlantic. Geophysical Research Letters. 22 (23), 3191-3194.
- Chiapello I., Bergametti, Chatenet B., Bousquet P., Dulac F., Santos Soares E. 1997. Origins of African dust transported over northeastern tropical Atlantic. Journal of Geophysical Research. 102, D12, 13701-13709.
- Chow J.C., 1995. Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles. Journal of the Air & Waste Management Association, 45, 320-382.
- Chow J., Watson J., Lowenthal D., Solomon P., Magliano K., Ziman S. and Richards L., 1992. PM₁₀ source apportionment in California's San Joaquin Valley. Atmospheric Environment 26A, 3335-3354.
- Clark A.G. and Radojevic M., 1984. Oxidation rates for SO₂ in sea-water and sea salt aerosols. Atmospheric Environment, 18, 2761-2767.
- Climent-Font A., Swietlicki and Revuelta A., 1994. Characterization of the air pollution in the urban area of Madrid. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 85, 830-835.
- Colls J.J. and Micallef A., 1997. Towards better human exposure estimates for setting of air quality standards. Atmospheric Environment, 31(24), 4253-4254.
- Coude-Gaussen G., Rognon P., Bergametti G., Gomes L., Strauss B., Gros J.M. and Le Coustumer M.N., 1987. Saharan dust on Fuerteventura Island (Canaries): chemical and mineralogical characteristics, air mass trajectories and probable sources. Journal of Geophysical Research, 92(D8), 9753-9771.
- Crespí S.N., Artíñano B. and Cabal H., 1995. Synoptic classification of the Mixed-Layer height evolution. Journal of Applied Meteorology, 34(7), 1666-1676.
- Crosignani P., Borgini A., Cadum E., Mirabelli D. and Porro E., 2002. New directions: air pollution-how many victims?. Atmospheric Environment, 36, 4705-4706.
- Cuadras C.M., 1991. Métodos de análisis multivariante. Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona. ISBN: 84-7665-771-4. 644 pp.

- Cuevas E., 1995. Estudio del Comportamiento del Ozono Troposférico en el Observatorio de Izaña (Tenerife) y su Relación con la Dinámica Atmosférica. Tesis Doctoral, presentada en el Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I. Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Complutense de Madrid.
- D'Almeida G.A., 1986. A model for Saharan dust transport. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 25, 903-916.
- Deacon A.R., Derwent R.G., Harrison R.M., Middleton D.R. and Moorcroft S., 1997. Analysis and interpretation of measurements of suspended particulate matter at urban background sites in the United Kingdom. *The Science of the Total Environment*, 203, 17-36.
- Deininger C.K. and Saxena V.K., 1997. A validation of back trajectories of air masses by principal component analysis of ion concentrations in cloud water. *Atmospheric Environment*, 31, 2, 295-300.
- Draxler R.R., 1996a. Trajectory optimization for balloon flight planning. *Weather and Forecasting*, 11, 1, 111-114.
- Draxler R.R., 1996b. Boundary layer isentropic and kinematic trajectories during the August 1993 North Atlantic Regional Experiment Intensive. *Journal of Geophysical Research*, 101, D22, 29255-29268.
- Draxler R.R. and Hess G.D., 1998a. Description of the HYSPLIT_4 modelling system. NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224. 24 pp.
- Draxler R.R. and Hess G.D., 1998b. An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition. *Australian Meteorological Magazine*, 47, 295-308.
- Draxler R.R., Gillette D.A., Kirkpatrick J.S. and Heller J., 2001. Estimating PM₁₀ air concentrations from dust storms in Iraq, Kuwait and Saudi Arabia. *Atmospheric Environment*, 35, 4315-4330.
- Duce R.A., Arimoto R., Ray B.J., Unni C.K. and Harder P.J., 1983. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 1, Concentrations, sources and temporal variability. *Journal of Geophysical Research*, 88, 5321-5342.
- Duce R.A., 1995. Sources, distributions and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate. Chapter in "Aerosol Forcing of Climate" (Edited by R.J. Charlson and J. Heintzenberg), pp. 43-72. John Wiley & Sons Ltd.
- Dulac F., Tanré D., Bergametti G., Buat-Menard P., Desbois M. and Sutton D., 1992. Assessment of African airborne dust mass over the Western Mediterranean sea using meteosat data. *Journal of Geophysical Research*, 97, 2489-2506.
- Edwards J.D., Ogren J.A., Weiss R.E. and Charlson R.J., 1983. Particulate air pollutions: a comparison of British Smoke with optical absorption coefficient and elemental carbon concentration. *Atmospheric Environment*, 17, 2337-2341.
- EEA (European Environment Agency), 2003. "Europe's environment: the third assessment". Copenhagen.
- Eldering A. and Glasgow R.M., 1998. Short term particulate matter mass and aerosol-size distribution measurements: transient pollution episodes and bimodal aerosol-mass distributions. *Atmospheric Environment*, 32(11), 2017-2024.

- Esbert R.M., Díaz-Pache F., Grossi C.M., Alonso F.J. and Ordaz J., 2000. Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos (Castilla y León, Spain). *Atmospheric Environment*, 35, 441-452.
- European Commission Working Group on Particulate Matter, 2002. Guidance to Member States on PM₁₀ Monitoring and Intercomparisons with the Reference Method. Draft Final Report, 22 January, 2002. Este documento se puede obtener en internet en: <http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/finalwgreporten.pdf>.
- Farber R.J., Welsing P.R. and Rozzi C., 1994. PM₁₀ and ozone control strategy to improve visibility in the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*, 28, 3277-3283.
- Ferin J., Oberdorster G. and Penney D.P., 1990. Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles? 1. Particle clearance, translocation, morphology. *Journal of the Aerosol Science*, 21, 381-384.
- Ferin J., Oberdorster G. and Penney DP, 1992. Pulmonary retention of ultra-fine and fine particles in rats. *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, 6, 535-542.
- Fernández A.J., Ternero M., Barragán F.J. and Jiménez J.C., 2001. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment* 35, 2595-2601.
- Fernández A.J., Ternero M., Barragán F.J. and Jiménez J.C., 2002. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment* 36, 773-780.
- Fernández-Jiménez M.T., Nava S., Lucarelli F. and Climent-Font A., 2003. Exceptional high concentrations of sea salt aerosols measured in Madrid under extreme windy conditions. Abstracts of the European Aerosol Conference 2003, not included in the Proceeding Book. pp. 35-36.
- Finlayson-Pitts B.J. and Pitts J.N. Jr., 1986. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Firket J., 1936. Fog along the Meuse Valley. *Trans Faraday Soc.* 32, 1192-1197.
- Foltescu V.L., Selin Lindgren E., Isakson J., Öblad M., Pacyna J.M. and Benson S., 1996. Gas-to-particle conversion of sulphur and nitrogen compounds as studied at marine stations in Northern Europe. *Atmospheric Environment*, 30(18), 3129-3140.
- Font I., 1983. *Climatología de España y Portugal*. Ediciones Instituto Nacional de Meteorología. ISBN: 84-500-9467-4. 296 pp.
- Forstner H.J.L., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., 1997. Secondary aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition. *Environmental Science & Technology*, 31, 1345-1358.
- Franzén L.G., Hjelmroos M., Kallberg P., Brorstrom-Lundén E., Juntto S. and Savolainen A., 1994. The 'yellow snow' episode of Northern Fennoscandia, March 1991 - A case study of long-distance transport of soil, pollen and stable organic compounds. *Atmospheric Environment* 28(22), 3587-3604.
- Ganor E., 1991. The composition of clay minerals transported to Israel as indicators of Saharan dust emission. *Atmospheric Environment* 25A (12), 2657-2664.

- Gao N., Cheng M. and Hopke P., 1994. Receptor modeling of airborne ionic species collected in SCAQS. *Atmospheric Environment* 28, 8, 1447-1470.
- Gatz D.F. and Prospero J.M., 1996. A large silicon-aluminum aerosol plume in central Illinois: north African desert dust?. *Atmospheric Environment* 30(22), 3789-3799.
- Gebhart K., Malm W. and Day D., 1994. Examination of the effects of sulfate acidity and relative humidity on light scattering at Shenandoah National Park. *Atmospheric Environment* 28, 841-849.
- Gebhart K., Kreidenweis S. and Malm W., 2001. Back-trajectory analyses of fine particulate matter measured at Big Bend National Park in the historical database and the 1996 scoping study. *The Science of the Total Environment*, 276, 185-204.
- Gimeno L., Hernández E. and Sánchez M., 1995a. A method to evaluate the contribution of a source region to rainwater acidity in a receptor station. *Chemosphere*, 31(6), 3433-3438.
- Gimeno L., Hernández E. and Sánchez M., 1995b. Rainfall acidity as related to the air mass trajectory: a study of the influence of time prior to precipitation. *Chemosphere*, 31(6), 3439-3444.
- Gimeno L., Hernández E., Rúa A., García R. and Martín I., 1999. Surface O₃ in Spain. *Chemosphere*, 38(13), 3061-3074.
- Gordon G.E., 1988. Receptor models. *Environmental Science and Technology*, 22(10), 1132-1142.
- Graedel T.E., 1979. Terpenoids in the atmosphere. *Reviews of Geophysics*, 17937-17947.
- Grini A., Myhre G., Sundet J.K. and Isaksen I.S.A., 2002. Modelling the annual cycle of sea salt in the global 3-D model OSLO CTM 2, concentrations, fluxes and radiative impact. *Journal of Climate*, 15, 1717-1730.
- Harris J., 1992. An analysis of 5-day midtropospheric flow patterns for the South Pole: 1985-1989. *Tellus* 44b, 409-421.
- Harrison R.M. and Pio C., 1983a. Size-differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and polluted continental origin. *Atmospheric Environment*, 24A, 2633-2640.
- Harrison R.M. and Pio C., 1983b. Major Ion Composition and Chemical Associations of Inorganic Atmospheric Aerosols. *Environmental Science and Technology*, 17, 169-174.
- Harrison R.M. and Kitto A.M.N., 1990. Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmospheric Environment*, 24A (10), 2633-2640.
- Harrison R.M., Msibi M.I., Kitto A.M.N. and Yamulki S., 1994. Atmospheric chemical transformations of nitrogen compounds measured in the North Sea Experiment, September 1991. *Atmospheric Environment*, 28 (9), 1593-1599.
- Harrison R.M. and Jones M., 1995. The chemical composition of airborne particles in the UK atmosphere. *The Science of the Total Environment*, 168, 195-214.

- Harrison R.M., Smith D. and Luhana L., 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology*, 30, 825-832.
- Harrison R.M., Deacon A., Jones M. and Appleby R., 1997a. Sources and processes affecting concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ particulate matter in Birmingham (U.K.). *Atmospheric Environment*, 31 (24), 4103-4117.
- Harrison R.M., Smith D., Pio C. and Castro L., 1997b. Comparative receptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (United Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan). *Atmospheric Environment*, 31 (20), 3309-3321.
- Harrison R.M. and van Grieken R., 1998. *Atmospheric Particles. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. Volume 5.* John Wiley and Sons. 610 pp.
- Harrison R.M., Jones M. and Collins G., 1999. Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 33, 309-321.
- Henry R.C. and Hidy G.M., 1979. Multivariate analysis of particulate sulfate and other air quality variables by principal components - Part I. Annual data from Los Angeles and New York. *Atmospheric Environment*, 13, 1581-1596.
- Henry R.C., Lewis C.W., Hopke P.K. and Williamson H.J., 1984. Review of receptor model fundamentals. *Atmospheric Environment*, 18(8), 1507-1515.
- Herman J.R., Bhartia P.K., Torres O., Hsu C., Sefter C. and Celarier E., 1997. Global Distribution of UV-Absorbing Aerosols from Nimbus-7/TOMS Data. *Journal of Geophysical Research* 102, 16911-16922.
- Hernández E., Martín F. and Valero F., 1992. Statistical forecast models for daily air particulate iron and lead concentrations for Madrid, Spain. *Atmospheric Environment* 26B, 107-116.
- Hernández E., Gimeno L., Sánchez M., Rua A. and Méndez R., 1996. Relationship between rain composition in Spain and its sources. *Journal of Geophysical Research*, 101, D18, 23381-23387.
- Hidy G.M., 1994. *Atmospheric Sulfur and Nitrogen Oxides.* Academic Press, San Diego, California. ISBN 0-12-347255-5. 447 pp.
- Hoek G., Welinder H., Vaskovi E., Ciacchini G., Manalis N., Roiset O., Reponen A., Cyrus J. and Brunekreef B., 1997a. Interlaboratory comparison of PM_{10} and Black Smoke measurements in the PEACE study. *Atmospheric Environment*, 31(20), 3341-3349.
- Hoek G., Forsberg B., Borowska M., Hlawiczka S., Vaskovi E., Welinder H., Branis M., Benes I., Kotesovec F., Hage L.O., Cyrus J., Jantunen M., Roemer W. and Brunekreef B., 1997b. Wintertime PM_{10} and Black Smoke concentrations across Europe: Results from the PEACE study. *Atmospheric Environment*, 31(21), 3609-3622.
- Hopke P., Lamb R. and Natusch D., 1980. Multielemental characterization of urban roadway dust. *Environmental Science and Technology*, 14, 164-172.
- Horvath H., 1995. Estimation of the average visibility in Central Europe. *Atmospheric Environment*, 29, 241-246.

- Horvath H., 1996. Discussion of "Black Smoke as a surrogate for PM₁₀ in health studies?". *Atmospheric Environment*, 30(14), 2649-2650.
- Hosiokangas J., Ruuskanen J. and Pekkanen J., 1999. Effects of soil dust episodes and mixed fuel sources on source apportionment of PM₁₀ particles in Kuopio, Finland. *Atmospheric Environment* 33, 3821-3829.
- Houthuijs, H., Breugelmans, O., Hoek, G., Vaskövi, E., Miháliková, E., Pastuszka, J.S., Jirik, V., Sachelarescu, S., Lolova, D., Meliefste, K., Uzunova, E., Marinescu, C., Volf, J., de Leeuw, F., van de Wie, I. H., Fletcher, T., Lebre, E., Brunekreef, B., 2001. PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in Central and Eastern Europe: results from the Cesar study. *Atmospheric Environment*, 35, 2757-2771.
- Hsu C., Herman J.R., Bhartia P.K., Seftor C.J., Torres O., Thompson A.M., Gleason J.F., Eck T.F. and Holben B.N., 1996. Detection of biomass burning smoke from TOMS measurements. *Geophysical Research Letters*, 23(7), 745-748.
- Huang X., Olmez I., Aras N.K. and Gordon G.E., 1994. Emissions of trace metals from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment*, 28(8), 1385-1391.
- IPCC, 1996. Climate change. The science of climate change. Houghton J.T., Meira Filho L.G., Callander B.A., Harris N., Kattenberg A. and Maskell K. (Eds.). Cambridge U.K., Cambridge University Press, 584 pp.
- IPCC, 2001. Tercer Informe de Evaluación. Cambio climático 2001 - La base científica. Resumen para responsables de políticas y Resumen técnico. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. 94 pp.
- Iranzo E., Espinosa C. and Martinez J., 1994. Resuspension in the Palomares area of Spain: A Summary of experimental studies. *Journal of Aerosol Science*, 25, 5 833-841
- Ito K., Kneip T.J. and Lioy P.J., 1986. The effects of number of samples and random error on the factor analysis/multiple regression (FA/MR) receptor modeling technique. *Atmospheric Environment*, 20(7), 1433-1440.
- John W., Wall S.M., Ondo J.L. and Winklmayr W., 1990. Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmospheric Environment*, 24A(9), 2349-2359.
- Kadowaki S., 1986. On the nature of atmospheric oxidation processes of SO₂ to sulphate and of NO₂ to nitrate on the basis of diurnal variations of sulphate, nitrate and other pollutants in an urban area. *Environmental Science and Technology*, 20, 1433-1442.
- Kahl J., 1993. A cautionary note on the use of air trajectories in interpreting atmospheric chemistry measurements. *Atmospheric Environment* 27A, 3037-3038.
- Kahl J., Harris J.M., Herbert G.A. and Olson M.P., 1989. Intercomparison of three long-range trajectory models applied to Arctic haze. *Tellus*, 41B, 524-536.
- Kaiser H.F., 1959. Computer program for varimax rotation in factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, 33, 99-102.
- Kanamitsu M., 1989. Description of the NMC Global Data Assimilation and Forecast System. *Weather and Forecasting*, 4, 335-342.

Kim C.S., Hu S.C., Dewitt P. and Gerrity T., 1994. Total and regional deposition of inhaled particles in healthy humans : Comparison between male and female. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 149, A840.

Kim C.S. and Kang C.W., 1995. Lung deposition dose of inhaled particles in normals and patients with obstructive airway disease. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151, A262.

King A.M. and Dorling S., 1997. PM₁₀ particulate matter - The significance of ambient levels. *Atmospheric Environment*, 31 (15), 2379-2381.

King M.D., Kaufman Y.J., Tanré D. and Nakajima T., 1999. Remote sensing of tropospheric aerosols from space: past, present and future. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 80, 11, 2229-2259.

Kleinman M.T., Pasternack B.S., Eisenbud M. and Kneip T.J., 1980. Identifying and estimating the relative importance of sources of airborne particulates. *Environmental Science and Technology*, 14(1), 62-65.

Klemm O., Bachmeier A.S., Talbot R.W. and Klemm K.I., 1994. Fog chemistry at the New England coast: Influence of air mass history. *Atmospheric Environment*, 28, 1181-1188.

Kubilay N. and Saydam A.C., 1995. Trace elements in atmospheric particulates over the Eastern Mediterranean; concentrations, sources, and temporal variability. *Atmospheric Environment* 29, 2289-2300.

Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C., Dulac, F., 2000. An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 34, 1293-1303.

Lazaridis M., Semb A., Larssen S., Hjellbrekke A., Hov O., Hanssen J., Schaugh J. and Torseth K., 2002. Measurements of particulate matter within the framework of the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) I. First results. *The Science of the Total Environment*, 285, 209-235.

Lee G., Merrill J.T. and Huebert B.J., 1994. Variation of free tropospheric total nitrate at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Journal of Geophysical Research*, 99, 12821-12831.

Lenschow P., Abraham H.-J., Kutzner K., Lutz M., Preub J.-D. and Reichenbacher W., 2001. Some ideas about the sources of PM₁₀. *Atmospheric Environment*, 35, S1, S23-S33.

Li X., Maring H., Savoie D., Voss K. and Prospero J.M., 1996. Dominance of mineral dust in aerosol light-scattering in the North Atlantic trade winds. *Nature*. Vol. 380, 416-419.

Ligocki M.P., Salmon L.G., Fall T., Jones M.C., Nazaroff W.W. and Cass G.R., 1993. Characteristics of airborne particles inside southern California museums. *Atmospheric Environment*, 27A, 697-711.

Lipschutz S., 1991. *Teoría y problemas de algebra lineal*. Editorial McGraw-Hill. ISBN: 84-85240-69-3. 334 pp.

Löye-Pilot M.D., Martin J.M. and Morelli J., 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature*, 321, 427-428.

- Mage D.T., 1996. Discussion of "Black Smoke as a surrogate for PM₁₀ in health studies ?". *Atmospheric Environment*, 30(14), 2647-2648.
- Malcolm A.L., Derwent R.G. and Maryon R.H., 2000. Modelling the long-range transport of secondary PM₁₀ to the UK. *Atmospheric Environment*, 34, 881-894.
- Malm W., Gebhart K. and Henry R., 1990. An investigation of the dominant source regions of fine sulfur in the western united states and their areas of influence. *Atmospheric Environment* 24 (12), 3047-3060.
- Mamane Y. and Gottlieb J., 1992. Nitrate formation on sea-salt and mineral particles - A single particle approach. *Atmospheric Environment*, 26A (9) 1763-1769.
- Marcazzan G.M., Vaccaro S., Gianluigi V. and Vecchi R., 2001. Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 35, 4639-4650.
- Marple V.A., Rubow K.L. and Olson B.A., 1993. Inertial, Gravitational, Centrifugal and Thermal Collection Techniques. Chapter in "Aerosol Measurements: Principles, Techniques and Applications". Edited by Willeke K. and Baron P.A. van Nostrand Reinhold. New York. 876 pp.
- Martin D., Bergametti G and Strauss B., 1990. On the use of the synoptic vertical velocity in trajectory model: validation by geochemical tracers. *Atmospheric Environment* 24A, 2059-2069.
- Martín M., Plaza J., Andrés M.D., Bezares J.C. and Millán M.M., 1991. Comparative study of seasonal air pollutant behavior in a Mediterranean coastal site: Castellón (Spain). *Atmospheric Environment* 25A(8), 1523-1535.
- Matthias-Maser S. and Jaenicke R., 1995. The size distribution of primary biological aerosol particles with radii > 0.2 µm in an urban/rural influenced region. *Atmospheric Research*, 39, 279-286.
- McFarland A.R. and Ortiz C.A., 1982. Wind tunnel evaluation of the British Smoke shade sampler. *Atmospheric Environment*, 16, 325-328.
- McClain C.R., Cleave M.L., Feldman G.C., Gregg W.W., Hooker S.B. and Kuring N., 1998. Science quality SeaWiFS data for global biosphere research. *Sea Technology*, 39(9), 10-15.
- McPeters R.D., Bhartia P.K., Krueger A.J. and Herman J.R., 1998. Earth Probe Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Data Products User's Guide. NASA Technical Publication 1998-206895.
- Meng Z. and Seinfeld J.H., 1994. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 20, 253-265.
- Merrill J.T., Bleck R. and Avila L., 1985. Modeling atmospheric transport to the Marshall Islands. *Journal of Geophysical Research*, 90(D7), 12927-12936.
- Millán M.M., Artíñano B., Alonso L., Navazo M. and Castro M., 1991. The effect of meso-scale flows on regional and long-range atmospheric transport in the western mediterranean area. *Atmospheric Environment*, 25A, 949-963.

- Millán M.M., Artíñano B., Alonso L., Castro M., Fernández Tapier R. and Goberna G., 1992. Meso-meteorological cycles of air pollution in the Iberian Peninsula (MECAPIP), Air Pollution Research Report 44, EUR N° 14834. Commission of the European Communities. ISBN 2-87263-87-2.
- Millán M.M., Salvador R., Mantilla E. and Artíñano B., 1996. Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: experimental results from EC research projects. *Atmospheric Environment*, 30(12), 1909-1924.
- Millán M.M., Salvador R., Mantilla E. and Kallos G., 1997. Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects. *Journal of Geophysical Research*, 102 D7, 8811-8823.
- Milford J.B. and Davidson C.I., 1987. The Sizes of Particulate Sulfate and Nitrate in the Atmosphere-A Review *Journal of the Air Pollution Control Association*, 37(2), 125-134.
- Miller F. J., Gardner D.E., Graham J.A., Lee R.E., Wilsom W.E. and Bachman J.D., 1979. Size considerations for establishing a standard for inhalable particles *Journal of the Air Pollution Control Association*, 29, 610-615.
- Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente (MOPTMA), 1993. Estaciones y redes de vigilancia de la contaminación atmosférica en España. Descripción técnica y gráfica. Dirección General de Política Ambiental. ISBN: 84-7433-923-5. 622 pp.
- Ministerio de Medio Ambiente (MIMAM), 2001. Calidad del Aire Ambiente en España (1990-1998). Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental. ISBN: 84-8320-168-2. 126 pp.
- Ministerio de Medio Ambiente (MIMAM), 2002. Inventario de Emisiones Nacionales (comunicación personal).
- Ministry of Health, United Kingdom. Mortality and Morbidity during the London fog of December 1952. London: HMSO, 1954. (Reports on public health and medical subjects n°95).
- Molinarioli E., Gerzoni S. and Giancarlo R., 1993. Contribution of Saharan dust to the Central Mediterranean Basin. In: Johnson N.J., Basu A. (Eds.), Processes controlling the composition of the classic sediments, Geological Society of America. Special Paper, 284. pp. 303-312.
- Monn Ch., Braendly O., Schaeppi G., Schindler Ch. Ackermann U., Leuenberger Ph and Sapaldia Team, 1995. Particulate matter < 10 µm (PM10) and total suspended particulates (TSP) in urban, rural and Alpine air in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 29, 2565-2573.
- Morandi M., Daisey J. and Liroy P., 1987. Development of a modified factor analysis/multiple regression model to apportion suspended particulate matter in a complex urban airshed. *Atmospheric Environment*, 21(8), 1821-1831.
- Morawska L., Thomas S., Jamriska M. and Johnson G., 1999. The modality of particle size distributions of environmental aerosols. *Atmospheric Environment*, 33, 4401-4411.
- Moreno-Grau S., Pérez-Tornell, Bayo J., Moreno J., Angosto J.M. and Moreno-Clavel J., 2000. Particulate matter and heavy metals in the atmospheric aerosol from Cartagena, Spain. *Atmospheric Environment* 34, 5161-5167.

- Moulin C., Lambert C.E., Dayan U., Masson V., Ramonet M., Bousquet P., Legrand M., Balkanski Y.J., Guelle W., Marticorena B., Bergametti G. and Dulac F., 1998. Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 103(D11), 13137-13144.
- Moulin C., Gordon H.R., Banzon V.F. and Evans R.H., 2001. Assessment of Saharan dust absorption in the visible from SeaWiFS imagery. *Journal of Geophysical Research*, 106, D16, 18239-18249.
- Muir D. and Laxen D.P.H., 1995. Black Smoke as a surrogate for PM₁₀ in health studies ?. *Atmospheric Environment*, 29(8), 959-962.
- National Air Pollution Control Association. Air Quality Criteria for Particulate Matter, AP-49. Washington D.C.: HEW, 1969.
- Neter J., Wasserman W. and Kutner M.H., 1990. *Applied Linear Statistical Models*. Richard D. Irwin, Inc. Third Edition. ISBN 0-256-08338-X, 1181 pp.
- Nickovic S. and Dobricic S., 1996. A model for long-range transport of desert dust. *Monthly Weather Review*, 124, 2537-2544.
- Nickovic S., Kallos G., Papadopoulos A. and Kakaliagou O., 2001. A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 106, D16, 18113-18129.
- Ning D., Zhong L. and Chung Y., 1996. Aerosol size distribution and elemental composition in urban areas of northern China. *Atmospheric Environment*, 30(13), 2355-2362.
- Norma Española UNE 77213. Calidad del Aire. Definiciones de las fracciones de los tamaños de partículas para el muestreo asociado a problemas de salud. (Noviembre 1997). Equivalente a la Norma Internacional ISO 7708:1995.
- Norma Española UNE-EN 12341. Calidad del Aire. Determinación de la fracción PM₁₀ de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia. (Junio 1999). Equivalente a la Norma Europea EN 12341:1998.
- Nriagu J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 47-49.
- Nriagu J.O. and Pacyna J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134-139.
- Odum, J.R., Hoffman T., Bowman F., Collin D., Flagan R.C. y Seinfeld J. H., 1996. Gas/particle partitioning and secondary organics aerosol yields. *Environmental Science & Technology*, 30, 2580-2585.
- Odum, J.R., Jungkamp T.P.W., Griffin R.J., Flagan R.C. Seinfeld J.H., 1997a. The atmospheric aerosol-formation potential of whole gasoline vapour. *Science*, 276, 96-99.
- Odum, J.R., Jungkamp T.P.W., Griffin R.J., Flagan R.C. Seinfeld J.H., 1997b. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric aerosol. *Environmental Science & Technology*, 31, 1890-1897.

- Oram D.E. and Penkett S.A., 1994. Observations in eastern England of elevated methyl iodide concentrations in air of Atlantic origin. *Atmospheric Environment*, 28, 1159-1174.
- Ostro B., 1993. The association of air pollution and mortality: examining the case for inference. *Archives of Environmental Health*, 48, 326-342.
- Ottley C.J. and Harrison R.M., 1992. The spatial distribution and particle size of some inorganic nitrogen, sulphur and chlorine species over the north sea. *Atmospheric Environment*, 26A, 1689-1699.
- Pacyna J.M. and Ottar B., 1989. Origin of natural constituents in the arctic aerosol. *Atmospheric Environment*, 23(4), 809-815.
- Pakkanen T.A., 1996. Study of formation of coarse particle nitrate aerosols. *Atmospheric Environment*, 30(14), 2475-2482.
- Pakkanen T., Hillamo R., Keronen P., Maenhaut W., Ducastel G. and Pacyna J., 1996. Sources and physico-chemical characteristics of the atmospheric aerosol in southern Norway. *Atmospheric Environment*, 30, 1391-1405.
- Pakkanen T.A., Loukkola K., Korhonen C.H., Aurela M., Mäkelä T., Hillamo R.E., Aarnio P., Koskentalo T., Kousa A. and Maenhaut W., 2001. Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area. *Atmospheric Environment*, 35, 5381-5391.
- Palacios M., 2001. Influencia del tráfico rodado en la generación de la contaminación atmosférica. Aplicación de un modelo de dispersión al área de influencia de la Comunidad de Madrid. Tesis Doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid.
- Parrish D.F. and Derber J.C., 1992. The National Meteorological Center's spectral statistical interpolation analysis system. *Monthly Weather Review*, 120, 1747-1766.
- Patashnick H. and Rupprecht E.G., 1991 Continuous PM-10 Measurements Using the Tapered Element Oscillating Microbalance. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 41, 1079-1083.
- Pelley J., 1998. Is coastal eutrophication out of control?. *Environmental Science and Technology*, 32, 462A-466A.
- Petersen R.A. and Stackpole J.D., 1989. Overview of the NMC Production Suite, *Weather and Forecasting*, 4, 313-322.
- Piccot S.D., Watson J.J. and Jones J.W., 1992. A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources. *Journal of Geophysical Research*, 97, 9897-9912.
- Pierson W.R. and Brachaczek W.W., 1988. Coarse- and Fine- particle atmospheric nitrate and HNO₃ (g) in Claremont, California, during the 1985 nitrogen species methods comparison study. *Atmospheric Environment*, 22 (8), 1665-1668.
- Pinkerton K.E., Peake J., Plopper C.G., Hyde D.M. and Tarkington B.K., 1995. Particles and the respiratory bronchiol: Patterns of deposition and clearance. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151, A263.

- Pio C., Nunes T., Borrego C. and Martins J., 1989. Assessment of air pollution sources in an industrial atmosphere using principal component and multilinear regression analysis. *The Science of the Total Environment*, 80, 279-292.
- Pio C., Santos I., Anacleto T., Nunes T. and Leal R., 1991. Particulate and gaseous air pollutant levels at the Portuguese west coast. *Atmospheric Environment*, 25A, 669-680.
- Pio C., Castro L., Cerqueira M., Santos I., Belchior F. and Salgueiro M., 1996. Source assessment of particulate air pollutants measured at the southwest european coast. *Atmospheric Environment*, 30(19), 3309-3320.
- Pio C., Ramos M. and Duarte A., 1998. Atmospheric aerosol and soiling of external surfaces in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 32(11), 1979-1989.
- Pio C. and Lopes D.A., 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 103(D19), 25263-25272.
- Pitchford A., Pitchford M., Malm W., Flocchini R., Cahill T. and Walther E., 1981. Regional analysis of factors affecting visual air quality. *Atmospheric Environment*, 15, 2043-2054.
- Plaza J., 1997. Caracterización de la contaminación por ozono en la cuenca aérea de Madrid. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- Plaza J., Pujadas M. and Artíñano B., 1997. Formation and transport of the Madrid ozone plume. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 766-744.
- Plaza J., Núñez L., Salvador P., Bezares J.C., Pujadas M. and Artíñano B., 1999. Photochemical formation and transport of ozone in the Madrid urban plume. *Geophysical Research Abstracts*, 1(2). ISSN: 1029-7006.
- Pope C.A., Schwartz J. and Ramson M. 1992. Daily Mortality and PM₁₀ pollution in Utah Valley. *Archives of Environmental Health*, 47, 211-217.
- Pope C., Burnett R., Thun M., Calle E., Krewski D., Ito K. and Thurston G., 2002. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *Journal of the American Medical Association*. 287, 1132-1141.
- Portela A., 1994. Climatología sinóptica de las depresiones térmicas en la Península Ibérica. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Complutense de Madrid.
- Portela A. and Castro M., 1996. Summer thermal lows in the Iberian Peninsula: A three-dimensional simulation. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 122, Part A, 1-22
- Preining O., 1991. Aerosol and climate - an overview. *Atmospheric Environment*, 25, 2443-2444.
- Prospero J.M. and Carlson T.N., 1972. Vertical and Areal Distribution of Saharan Dust over the Western Equatorial North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 77(27), 5255-5265.
- Prospero J.M. and Nees R.T., 1987. Deposition rate of particulate and dissolved aluminum derived from Sahara dust in precipitation at Miami, FL. *Journal of Geophysical Research*, 92, 14723-14731.

- Pueschel R.F., 1995. Atmospheric Aerosols. Chapter in "Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere", Ed. by Singh H.B.
- Pujadas M., Plaza J., Terés J., Artíñano B. and Millán M., 2000. Passive remote sensing of nitrogen dioxide as a tool for tracking air pollution in urban areas: the Madrid urban plume, a case of study. *Atmospheric Environment*, 34, 3041-3056.
- Pujadas M., 2002. Formación y transporte de dióxido de nitrógeno en la cuenca aérea de Madrid en situaciones episódicas de invierno. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Complutense de Madrid.
- QUARG, Quality of Urban Air Review Group, 1996. Airborne Particulate Matter in the United Kingdom. Birmingham, UK. University of Birmingham, Institute of Public Health and Environmental Health. ISBN 0-9520771-32.
- Querol X., Alastuey A., López-Soler A., Mantilla E. and Plana F., 1996. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmospheric Environment*, 30, 3557-3572.
- Querol X., Alastuey A., Puigcercus J.A., Mantilla E., Miró J.V., López-Soler A., Plana F., Artíñano B., 1998a. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particles levels and sources. *Atmospheric Environment*, 32, 1963-1978.
- Querol X., Alastuey A., Puigcercus J.A., Mantilla E., Carmen R.R., Lopez-Soler A., Plana F. and Juan R., 1998b. Seasonal Evolution of Suspended Particles Around a Large Coal-Fired Power Station: Chemical Characterisation. *Atmospheric Environment*, 32, 719-731.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Mantilla E. and Ruiz C.R., 2001a. Monitoring of PM10 and PM2.5 around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmospheric Environment*, 35, 845-858.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Ruiz C., Cots N., Massague G., and Puig O. 2001b. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407-6419
- Querol X., Alastuey A., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Plana F. and Ruiz C., 2002a. Source apportionment of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwester Spain. *Atmospheric Environment*, 36, 3113-3125.
- Querol X., Rodríguez S., Cuevas E., Viana M. y Alastuey A., 2002b. Intrusiones de masas de aire africano sobre la Península Ibérica y Canarias: Mecanismos de transporte y variación estacional. 3ª Asamblea Hispano Portuguesa de Geodesia y Geofísica. Valencia.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artíñano B., Salvador P., García do Santos S., Fernández Patier R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A. y Menéndez M., 2003. Niveles y composición de PM10 y PM2.5 en España. Informe Final. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Medio Ambiente, 428 pp.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artíñano B., Salvador P., Mantilla E., García do Santos S., Fernández Patier R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A. and Menéndez M., 2004. Levels of PM in rural, urban and industrial sites in Spain. Aceptado para su publicación en *The Science of the Total Environment*. En prensa.
- Radojevic M., 1992. SO₂ and NO_x oxidation mechanisms in the atmosphere. In *Atmospheric Acidity* (edited by Radojevic M. and Harrison R.M.). Elsevier, Essex, England.

- Reiff J., Forbes G.S., Spijksma F.Th.M. and Reynders J.J., 1986. African dust reaching northwestern Europe: a case study to verify trajectory calculations. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 25, 1543-1567
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Kallos G. and Kakaliagou O., 2001. Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 2433-2447.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A. and Plana F., 2002a. Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric aerosol in the western Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, 107(D24), 4777.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A. and Mantilla E., 2002b. Origin of high summer PM₁₀ and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 36, 3101-3112.
- Roorda-Knappe M., Janssen N., de Hartog J., Van Vliet P., Harssema H. and Brunekreef B., 1998. Air pollution from traffic in city districts near major motorways. *Atmospheric Environment*, 32, 1921-1930.
- Rúa A., Hernández E., de las Parras J., Martín I. and Gimeno L., 1998. Sources of SO₂, SO₄²⁻, NO_x and NO₃⁻ in the air of four Spanish remote stations. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 48, 838-845.
- Ryall D., Derwent R., Manning A., Redington A., Corden J., Millington W., Simmonds P., O'Doherty S., Carslaw N. and Fuller G., 2002. The origin of high particulate concentrations over the United Kingdom, March 2000. *Atmospheric Environment*, 36, 1363-1378.
- Salvador P. y Artíñano B., 2000. Evaluación de la contaminación atmosférica producida por partículas en suspensión en las redes de calidad del aire de la Comunidad de Madrid. Serie Informes Técnicos CIEMAT, N° 921. Editorial CIEMAT, Madrid. ISSN-1135-9420.
- Salvador P., Artíñano B., Alonso D.G. and Querol X., 2001. Total Suspended Particles and PM₁₀ in Ambient Air in Madrid (Spain). *Journal of Aerosol Science*, 32(S1), S771-S772.
- Salvador P., Artíñano B., Alastuey A. and Querol X., 2003a. Air Mass Origin and Particle Levels at the North-Western and Central Areas of the Iberian Peninsula. *Proceedings del 3º Simposio de Meteorología e Geofísica da APMG, 4º Encontro Luso-Espanhol de Meteorología, Universidade de Aveiro, Portugal, 10 a 13 de Febrero de 2003.*
- Salvador P., Artíñano B., Querol X., Alastuey A. and García Do Santos S., 2003b. Ambient levels and composition of PM₁₀ and PM_{2.5} at an urban site in the Madrid region (Spain). *Abstracts of the European Aerosol Conference 2003, Vol I. Journal of Aerosol Science*, S453-S454.
- Salvador P., Artíñano B., Alonso D.G., Querol X. and Alastuey A., 2004. Identification and characterisation of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment*, 38(3), 435-447.
- Sánchez M.L. and Ramos M.C., 1987. Application of cluster analysis to identify sources of airborne particles. *Atmospheric Environment*, 21, 1521-1527.
- Sánchez J., 1993. Situaciones atmosféricas en España. Ed. Centro de Publicaciones del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente. ISBN: 84-7433-937-5. 285 pp.

- Sánchez-Ccoyllo O.R. and Andrade M., 2002. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, 116, 257-263.
- Santamaría J., Fernández M., Méndez J. and Bomboi M.T., 1990. Particle size distribution of metals in the atmosphere of Madrid (Spain). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 337, 362-365.
- Schaap M., Müller K. and ten Brink H.M., 2002. Constructing the European aerosol nitrate concentration field from quality analysed data. *Atmospheric Environment*, 36, 1323-1335.
- Schwartz J., 1996. Air pollution and hospital admissions for respiratory disease. *Epidemiology*, 7(1), 20-28.
- Schwartz J., Dockery D.W. and Neas L.M., 1996. Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles?. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 46, 927-939.
- Seaton A., MacNee W., Donaldson K. and Godden D., 1995. Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet*, 345, 176-78.
- Sela J.G., 1980. Spectral modeling at the National Meteorological Center. *Monthly Weather Review*, 108, 1279-1292.
- Seibert P., 1993. Convergence and accuracy of numerical methods for trajectory calculations. *Journal of Applied Meteorology*, 32, 558-566.
- Seinfeld J.H. and Pandis S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc.
- Serrano E., Zurita E. and Castro M., 1989. Analysis of the annual trend in SO₂ and particulate matter emissions in Madrid (Spain). *Atmospheric Environment*, 23(3), 631-642.
- Serrano E., Castro M. and González R., 1997. An update on SO₂ and particulate matter emissions trends in Madrid (Spain). *Anales de Física*, 93(2), 93-97.
- Simpson R.W., 1992. A statistical analysis of particulate data sets in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment*, 26B(1), 99-105.
- SIR S.A., 1999. Jornada sobre medida de partículas. Documentación técnica.
- Sirois A. and Bottenheim J.W., 1995. Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O₃ ambient air concentrations at Kejimikujik National Park, Nova Scotia. *Journal of Geophysical Research*, 100(D2), 2867-2881.
- Stedman J.R., 1997. A U.K. - wide episode of elevated particle (PM₁₀) concentration in March 1996. *Atmospheric Environment*, 31(15), 2381-2383.
- Stohl A. and Kromp-Kolb H., 1994. Origin of ozone in Vienna and surroundings, Austria. *Atmospheric Environment*, 28, 1255-1266.
- Stohl A., 1996. Trajectory statistics-a new method to establish source-receptor relationships of air pollutants and its application to the transport of particulate sulfate in Europe. *Atmospheric Environment*, 30 (4), 579-587.

- Stohl A., 1998. Computation, accuracy and applications of trajectories – a review and bibliography. *Atmospheric Environment*, 32 (6), 947-966.
- Swap R., Ulanski S., Cobbett M. and Garstang M., 1996. Temporal and spatial characteristics of Saharan dust outbreaks. *Journal of Geophysical Research*, 101(D2), 4205-4220.
- Tegen I., Lacis A.A. and Fung I., 1996. The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils. *Nature*, 380, 419-422.
- Tepper J., Lehmann J., Winsett D., Costa D. and Ghio A., 1994. The role of surface complexed iron in the development of acute lung inflammation and airway hyperresponsiveness. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 149, A839.
- Thurston G.D. and Spengler J.D., 1985a. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atmospheric Environment*, 19(1), 9-25.
- Thurston G.D. and Spengler J.D., 1985b. A multivariate assessment of meteorological influences on inhalable particle source impacts. *Journal of Climate and Applied Meteorology*. 24(11), 1245-1256.
- Thurston G.D. and Lioy P.J., 1987. Receptor modelling and aerosol transport. *Atmospheric Environment*, 21(3), 687-698.
- TNO, 1997. Particulate matter emissions (PM_{10} - $PM_{2.5}$ - $PM_{0.1}$) in Europe in 1990 and 1993. TNO Report TNO-MEP-R96/472, The Netherlands. 90 pp.
- Torres O., Bhartia P.K., Herman J.R., Ahmad Z. And Gleason J., 1998. Derivation of aerosol properties from satellite measurements of backscattered ultraviolet radiation: Theoretical basis. *Journal of Geophysical Research* 103, 17099-17110.
- UMEG - Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH. Verificación del colector de polvo DIGITEL DHA 80 con entrada PM_{10} de conformidad con la Norma prEN 12341. Karlsruhe, Abril de 1999.
- U.S. Environmental Protection Agency. Revisions to the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter. Federal Register July 1, 1987; 52 (126).
- U.S. Environmental Protection Agency, 1995. Compilation of Air Pollutant Emission Factors. USEPA Report AP-42, Vol. 1, 5th Edition.
- Van der Zee S., Hoek G., Harssema H. and Brunekreef B., 1998. Characterization of particulate air pollution in urban and non-urban areas in the Netherlands. *Atmospheric Environment* 32, 3717-3729.
- Vasconcelos L., Kahl J., Liu D., Macias E. and White W., 1996. A tracer calibration of back trajectory analysis at the Grand Canyon. *Journal of Geophysical Research*, 101, D14, 19329-19335.
- Viana M., Querol X., Alastuey A., Cuevas E. and Rodríguez S., 2002. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment*, 36, 5861-5875.

- Viana M., Querol X., Alastuey A., Gangoiti G. and Menéndez M., 2003. PM levels in the Basque Country (Northern Spain): analysis of a 5-year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmospheric Environment*, 37, 2879-2891.
- Voutsas D., Samara C., Kouimtzis Th. and Ochsenkühn K., 2002. Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36, 4453-4462.
- Wall S.M., John W. and Ondo J.L., 1988. Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment*, 22 (8), 1649-1656.
- Warneck P., 1987. Chemistry of the Natural Atmosphere, Int. Geophys. Ser., Vol. 41, 757 pp., Academic, San Diego, California.
- Watson J.G., 2002. 2002 Critical Review. Visibility: Science and Regulation. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52, 626-713.
- Weckwerth G., 2001. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment*, 35, 5525-5536.
- WHO, 2003. Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide. Report on a WHO Working Group. Bonn, Germany. 13-15 January 2003. 95 pp.
- Willeke K. and Whitby K.T., 1975. Atmospheric aerosols: size distribution interpretation. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 25(5), 529-534.
- Williams K., Fairchild C. and Jaklevic J., 1993. Dynamic Mass Measurement Techniques. Chapter in "Aerosol Measurements: Principles, Techniques and Applications". Ed. by Willeke K. and Baron P.A., van Nostrand Reinhold. New York. 876 pp.
- Whitby K.T., 1973. On the multimodal nature of atmospheric aerosol size distributions. Presented at VIIIth int. conf. on nucleation, Leningrad, U.S.S.R.
- Whitby K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12, 135-159.
- Woodcock A.H., 1972. Smaller salt particles in oceanic air and bubble behavior in the sea. *Journal of Geophysical Research*, 77(27), 5316-5321.
- Woodruff T.J., Grillo J. and Schoendorf K.C., 1997. The relationship between selected causes of postneonatal infant mortality and particulate air pollution in the United States. *Environmental Health Perspectives*, 105(6), 608-612.
- Zeng Y. and Hopke P., 1989. A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada. *Atmospheric Environment*, 23(7), 1499-1509.

APÉNDICE I

Tabla I-I. Niveles medios de PM₁₀ ó PST (marcado con *) mensuales y anuales en µg/m³ durante el año 1996, en las estaciones seleccionadas del área de Madrid. ND, datos no disponibles.

	P. Recoletos	Gta. Carlos V	Pza. España	Fdez. Ladreda
ENE	ND	54	51	40
FEB	ND	51	54	49
MAR	ND	51	55	45
ABR	ND	44	58	46
MAY	ND	50	57	45
JUN	ND	45	64	50
JUL	ND	40	64	54
AGO	ND	34	58	46
SEP	ND	40	57	48
OCT	ND	43	63	57
NOV	ND	38	50	50
DIC	ND	45	36	40
ANUAL	ND	45	56	48

	Pza. Castilla	Villaverde	Final C. Alcalá	Casa de Campo
ENE	43	ND	34	27
FEB	47	ND	36	30
MAR	48	ND	34	31
ABR	48	ND	32	32
MAY	49	ND	30	32
JUN	54	ND	41	48
JUL	57	ND	43	46
AGO	45	ND	35	36
SEP	43	ND	37	38
OCT	52	ND	42	35
NOV	45	ND	38	30
DIC	34	ND	32	25
ANUAL	48	ND	37	35

	Alcorcón *	Coslada *	Torrejón *	San Pablo *	Campisábalos *
ENE	34	48	90	7	ND
FEB	32	53	85	10	ND
MAR	35	50	81	14	ND
ABR	ND	ND	ND	16	ND
MAY	ND	ND	ND	16	ND
JUN	ND	ND	ND	30	ND
JUL	42	ND	88	32	ND
AGO	34	49	73	25	ND
SEP	29	53	82	16	ND
OCT	37	70	95	19	ND
NOV	30	54	87	14	ND
DIC	21	35	71	9	ND
ANUAL	32	52	84	17	ND

Tabla I-II. Niveles medios de PM₁₀ ó PST (marcado con *) mensuales y anuales en µg/m³ durante el año 1997, en las estaciones seleccionadas del área de Madrid. ND, datos no disponibles.

	P. Recoletos	Gta. Carlos V	Pza. España	Fdez. Ladreda
ENE	ND	43	49	56
FEB	ND	56	62	72
MAR	ND	50	72	68
ABR	ND	38	51	51
MAY	ND	34	43	45
JUN	ND	33	ND	54
JUL	ND	31	ND	ND
AGO	ND	33	ND	ND
SEP	ND	51	ND	ND
OCT	ND	34	ND	ND
NOV	ND	40	ND	ND
DIC	ND	42	ND	ND
ANUAL	ND	41	ND	ND

	Pza. Castilla	Villaverde	Final C. Alcalá	Casa de Campo
ENE	49	ND	49	38
FEB	59	ND	54	42
MAR	58	ND	57	55
ABR	44	ND	36	37
MAY	39	ND	29	28
JUN	36	ND	28	26
JUL	41	ND	34	35
AGO	39	ND	37	38
SEP	44	ND	45	44
OCT	40	ND	41	34
NOV	38	ND	33	30
DIC	45	ND	40	31
ANUAL	44	ND	40	37

	Alcorcón *	Coslada *	Torrejón *	San Pablo *	Campisábalos *
ENE	37	65	103	18	ND
FEB	42	86	144	18	ND
MAR	62	84	103	35	ND
ABR	56	51	79	24	ND
MAY	33	43	81	17	ND
JUN	29	39	88	15	ND
JUL	43	40	77	24	ND
AGO	45	47	83	27	ND
SEP	57	64	100	25	ND
OCT	47	60	123	18	ND
NOV	30	43	104	8	ND
DIC	37	49	95	6	ND
ANUAL	43	56	98	20	ND

Tabla I-III. Niveles medios de PM₁₀ ó PST (marcado con *) mensuales y anuales en µg/m³ durante el año 1998, en las estaciones seleccionadas del área de Madrid. ND, datos no disponibles.

	P. Recoletos	Gta. Carlos V	Pza. España	Fdez. Ladreda
ENE	23	37	ND	ND
FEB	ND	ND	ND	ND
MAR	23	45	ND	ND
ABR	13	ND	ND	ND
MAY	ND	27	ND	36
JUN	12	26	ND	50
JUL	48	38	54	55
AGO	48	36	33	46
SEP	49	40	47	40
OCT	ND	ND	ND	ND
NOV	ND	40	41	51
DIC	71	63	54	64
ANUAL	34	38	ND	ND

	Pza. Castilla	Villaverde	Final C. Alcalá	Casa de Campo
ENE	42	26	40	31
FEB	ND	ND	ND	ND
MAR	51	23	49	47
ABR	34	14	23	ND
MAY	ND	ND	ND	5
JUN	38	10	32	33
JUL	39	37	37	32
AGO	39	41	35	28
SEP	37	40	43	17
OCT	ND	ND	ND	ND
NOV	38	56	39	25
DIC	47	75	49	38
ANUAL	40	35	38	31

	Alcorcón *	Coslada *	Torrejón *	San Pablo *	Campisábalos *
ENE	40	51	101	9	ND
FEB	51	71	112	18	ND
MAR	57	76	115	27	ND
ABR	21	29	82	9	ND
MAY	55	37	76	16	ND
JUN	57	60	95	33	ND
JUL	61	63	91	37	ND
AGO	67	54	71	51	ND
SEP	60	64	92	33	ND
OCT	69	65	88	20	ND
NOV	84	61	81	15	ND
DIC	155	71	78	16	ND
ANUAL	65	59	90	24	ND

Tabla I-IV. Niveles medios de PM₁₀ ó PST (marcado con *) mensuales y anuales en µg/m³ durante el año 1999, en las estaciones seleccionadas del área de Madrid. ND, datos no disponibles.

	P. Recoletos	Gta. Carlos V	Pza. España	Fdez. Ladreda
ENE	56	46	40	53
FEB	46	40	40	50
MAR	41	33	32	41
ABR	36	30	34	35
MAY	42	35	45	37
JUN	42	39	42	43
JUL	52	46	43	51
AGO	47	36	36	39
SEP	41	34	32	52
OCT	49	37	31	47
NOV	40	29	28	44
DIC	47	44	38	44
ANUAL	45	37	36	45

	Pza. Castilla	Villaverde	Final C. Alcalá	Casa de Campo
ENE	41	69	39	29
FEB	38	57	37	23
MAR	29	42	28	21
ABR	29	35	24	21
MAY	34	40	27	23
JUN	39	43	31	29
JUL	48	57	39	39
AGO	35	47	32	32
SEP	32	43	28	26
OCT	33	45	30	27
NOV	35	51	31	23
DIC	40	44	35	28
ANUAL	36	48	32	27

	Alcorcón *	Coslada *	Torrejón *	San Pablo *	Campisábalos *
ENE	141	66	76	16	12
FEB	150	66	73	16	10
MAR	116	44	81	14	10
ABR	98	35	64	15	9
MAY	77	46	80	21	21
JUN	63	49	103	27	22
JUL	66	59	113	42	27
AGO	55	59	91	31	28
SEP	44	50	102	21	16
OCT	48	53	94	20	17
NOV	63	65	89	12	7
DIC	63	60	96	7	5
ANUAL	81	54	88	20	15

Tabla I-V. Niveles medios de PM₁₀ ó PST (marcado con *) mensuales y anuales en µg/m³ durante el año 2000, en las estaciones seleccionadas del área de Madrid. ND, datos no disponibles.

	P. Recoletos	Gta. Carlos V	Pza. España	Fdez. Ladreda
ENE	57	45	41	56
FEB	50	42	51	48
MAR	45	41	48	50
ABR	23	25	16	17
MAY	33	30	38	32
JUN	39	33	45	33
JUL	39	26	45	38
AGO	47	34	57	44
SEP	50	45	57	42
OCT	46	36	39	42
NOV	39	35	24	33
DIC	37	40	29	39
ANUAL	42	36	41	40

	Pza. Castilla	Villaverde	Final C. Alcalá	Casa de Campo
ENE	43	59	43	32
FEB	47	64	46	34
MAR	42	49	40	33
ABR	22	30	15	14
MAY	35	39	30	25
JUN	41	46	33	32
JUL	33	44	30	30
AGO	38	47	38	42
SEP	42	56	38	36
OCT	36	50	29	26
NOV	31	42	21	19
DIC	37	44	22	25
ANUAL	37	47	33	29

	Alcorcón *	Coslada *	Torrejón *	San Pablo *	Campisábalos *
ENE	62	85	119	12	6
FEB	ND	80	97	15	9
MAR	ND	ND	ND	31	27
ABR	ND	ND	ND	9	8
MAY	ND	ND	ND	21	21
JUN	ND	ND	ND	34	30
JUL	ND	ND	ND	ND	24
AGO	ND	ND	ND	ND	37
SEP	ND	ND	ND	ND	38
OCT	ND	ND	ND	ND	21
NOV	ND	ND	ND	ND	9
DIC	ND	ND	ND	ND	7
ANUAL	ND	ND	ND	ND	20

APÉNDICE II

Tabla II-I. Resultado del análisis meteorológico y de retrotrayectorias realizado para cada uno de los días de 1996 en la cuenca aérea de Madrid. Número de días con transporte de masas de aire procedentes de AN: Atlántico Norte; ANW: Atlántico Noroeste; AW: Atlántico Oeste; ASW: Atlántico Suroeste; AFR: Norte de África; MED: Mediterráneo; EUR: Este, Centro u Oeste Europa; REG: regional peninsular. Niveles medios de PM₁₀ ó PST (marcado con *) en cada una de las estaciones seleccionadas para los días de los grupos de patrones de transporte definidos. ND, datos no disponibles.

	AN	ANW	AW	ASW	NAF	MED	EUR	REG
ENE	0	10	9	8	4	0	0	0
FEB	8	12	3	1	0	0	4	0
MAR	3	5	9	4	1	3	6	0
ABR	6	5	9	4	0	0	2	4
MAY	8	7	7	7	0	1	0	1
JUN	6	2	3	0	0	5	12	2
JUL	6	10	0	2	3	0	7	3
AGO	2	12	12	2	0	0	0	3
SEP	4	6	7	5	2	1	4	1
OCT	6	13	9	2	1	0	0	0
NOV	2	8	13	2	2	0	2	1
DIC	4	5	9	8	3	0	2	0
TOTAL	55	95	90	45	16	10	39	15
	15%	26%	25%	12%	4%	3%	11%	4%
Partículas (µg/m³)								
P. Recoletos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carlos V	39	42	45	49	47	54	48	44
Pza. España	52	56	54	53	59	59	60	68
Fdez. Ladreda	45	48	45	43	62	48	50	57
Pza. Castilla	44	47	45	45	57	52	52	58
Villaverde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Final C. Alcalá	32	34	34	34	51	41	40	44
Casa de Campo	31	31	31	34	46	45	44	47
Torrejón*	72	84	87	80	115	58	79	79
Alcorcón*	34	28	28	34	49	30	40	36
Coslada*	48	50	53	49	77	40	48	60
San Pablo*	18	15	14	13	24	24	24	29
Campisábalos*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tabla II-II. Resultado del análisis meteorológico y de retrotrayectorias realizado para cada uno de los días de 1997 en la cuenca aérea de Madrid. Número de días con transporte de masas de aire procedentes de AN: Atlántico Norte; ANW: Atlántico Noroeste; AW: Atlántico Oeste; ASW: Atlántico Suroeste; AFR: Norte de África; MED: Mediterráneo; EUR: Este, Centro u Oeste Europa; REG: regional peninsular. Niveles medios de PM₁₀ ó PST (marcado con *) en cada una de las estaciones seleccionadas para los días de los grupos de patrones de transporte definidos. ND, datos no disponibles.

	AN	ANW	AW	ASW	NAF	MED	EUR	REG
ENE	3	1	8	2	9	2	6	0
FEB	1	6	13	2	3	2	1	0
MAR	1	5	7	6	2	0	10	0
ABR	4	3	6	2	4	2	7	2
MAY	2	10	5	4	10	0	0	0
JUN	6	8	7	7	1	1	0	0
JUL	8	6	0	1	12	0	2	2
AGO	0	7	2	9	8	0	1	4
SEP	0	6	0	6	3	10	0	5
OCT	5	1	9	7	7	0	2	0
NOV	0	18	7	5	0	0	0	0
DIC	0	9	13	6	0	0	3	0
TOTAL	30	80	77	57	59	17	32	13
	8%	22%	21%	16%	16%	5%	9%	4%
Partículas (µg/m³)								
P. Recoletos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carlos V	35	36	43	42	38	51	39	46
Pza. España	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fdez. Ladreda	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pza. Castilla	43	39	45	43	48	43	48	47
Villaverde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Final C. Alcalá	33	33	41	40	44	42	47	48
Casa de Campo	32	29	33	38	43	40	44	48
Torrejón*	85	89	114	99	100	90	99	102
Alcorcón*	41	38	34	42	55	46	52	63
Coslada*	45	46	58	54	60	60	71	69
San Pablo*	17	16	12	19	27	23	23	29
Campisábalos*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tabla II-III. Resultado del análisis meteorológico y de retrotrayectorias realizado para cada uno de los días de 1998 en la cuenca aérea de Madrid. Número de días con transporte de masas de aire procedentes de AN: Atlántico Norte; ANW: Atlántico Noroeste; AW: Atlántico Oeste; ASW: Atlántico Suroeste; AFR: Norte de África; MED: Mediterráneo; EUR: Este, Centro u Oeste Europa; REG: regional peninsular. Niveles medios de PM₁₀ ó PST (marcado con *) en cada una de las estaciones seleccionadas para los días de los grupos de patrones de transporte definidos. ND, datos no disponibles.

	AN	ANW	AW	ASW	NAF	MED	EUR	REG
ENE	1	8	9	2	6	1	4	0
FEB	0	2	0	8	10	1	7	0
MAR	7	4	2	7	2	1	7	1
ABR	10	13	7	0	0	0	0	0
MAY	8	2	1	2	5	1	7	5
JUN	0	13	5	4	5	0	0	3
JUL	5	15	3	5	1	0	0	2
AGO	2	6	0	8	1	1	5	8
SEP	0	12	10	1	2	1	3	1
OCT	4	13	9	0	0	1	3	1
NOV	6	10	9	0	0	1	4	0
DIC	7	7	4	5	2	5	1	0
TOTAL	50	105	59	42	34	13	41	21
	14%	29%	16%	12%	9%	4%	11%	6%
Partículas (µg/m³)								
P. Recoletos	28	31	34	41	33	43	38	33
Carlos V	36	33	42	43	43	49	41	37
Pza. España	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fdez. Ladreda	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pza. Castilla	37	34	41	48	48	43	40	43
Villaverde	31	33	32	36	34	61	42	33
Final C. Alcalá	30	33	38	46	48	50	40	44
Casa de Campo	29	25	27	37	41	33	34	34
Torrejón*	71	81	102	109	115	95	85	79
Alcorcón*	66	60	55	69	72	114	54	82
Coslada*	42	52	62	72	79	71	58	57
San Pablo*	17	21	17	29	34	49	19	36
Campisábalos*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tabla II-IV. Resultado del análisis meteorológico y de retrotrayectorias realizado para cada uno de los días de 1999 en la cuenca aérea de Madrid. Número de días con transporte de masas de aire procedentes de AN: Atlántico Norte; ANW: Atlántico Noroeste; AW: Atlántico Oeste; ASW: Atlántico Suroeste; AFR: Norte de África; MED: Mediterráneo; EUR: Este, Centro u Oeste Europa; REG: regional peninsular. Niveles medios de PM₁₀ ó PST (marcado con *) en cada una de las estaciones seleccionadas para los días de los grupos de patrones de transporte definidos. ND, datos no disponibles..

	AN	ANW	AW	ASW	NAF	MED	EUR	REG
ENE	6	13	4	0	4	1	1	2
FEB	7	10	2	0	3	0	6	0
MAR	10	6	2	4	5	0	3	1
ABR	7	11	12	0	0	0	0	0
MAY	2	5	7	9	4	1	3	0
JUN	6	5	6	4	5	0	1	3
JUL	7	3	8	3	5	0	0	5
AGO	4	5	16	3	3	0	0	0
SEP	0	8	9	7	2	1	0	3
OCT	3	5	12	2	5	1	1	2
NOV	7	7	1	2	0	3	9	1
DIC	6	10	9	1	1	3	1	0
TOTAL	65	88	88	35	37	10	25	17
	18%	24%	24%	10%	10%	3%	7%	5%
Partículas (µg/m³)								
P. Recoletos	41	42	44	45	54	48	39	56
Carlos V	33	36	36	37	44	38	34	46
Pza. España	32	35	36	39	45	38	31	41
Fdez. Ladreda	42	45	39	42	54	55	43	54
Pza. Castilla	32	34	33	34	47	43	33	45
Villaverde	44	49	42	42	59	61	47	64
Final C. Alcalá	29	30	30	29	41	39	29	41
Casa de Campo	22	25	27	26	38	33	20	36
Torrejón*	82	82	91	103	99	89	68	112
Alcorcón*	91	88	57	64	101	91	103	85
Coslada*	54	51	47	52	70	79	49	66
San Pablo*	17	17	18	20	35	19	15	32
Campisábalos*	9	10	14	19	33	15	8	25

Tabla II-V. Resultado del análisis meteorológico y de retrotrayectorias realizado para cada uno de los días de 2000 en la cuenca aérea de Madrid. Número de días con transporte de masas de aire procedentes de AN: Atlántico Norte; ANW: Atlántico Noroeste; AW: Atlántico Oeste; ASW: Atlántico Suroeste; AFR: Norte de África; MED: Mediterráneo; EUR: Este, Centro u Oeste Europa; REG: regional peninsular. Niveles medios de PM₁₀ ó PST (marcado con *) en cada una de las estaciones seleccionadas para los días de los grupos de patrones de transporte definidos. ND, datos no disponibles.

	AN	ANW	AW	ASW	NAF	MED	EUR	REG
ENE	7	8	1	1	0	5	3	6
FEB	0	18	6	3	1	0	0	1
MAR	6	7	3	3	0	2	6	4
ABR	11	3	10	5	1	0	0	0
MAY	0	2	7	12	6	3	0	1
JUN	1	6	7	6	2	3	5	0
JUL	6	4	13	5	1	0	0	2
AGO	3	4	8	8	3	0	3	2
SEP	6	12	2	4	3	0	0	3
OCT	5	16	4	1	3	2	0	0
NOV	3	13	8	3	1	0	0	2
DIC	0	8	17	3	3	0	0	0
TOTAL	48	101	86	54	24	15	17	21
	13%	28%	23%	15%	7%	4%	5%	6%
Partículas (µg/m³)								
P. Recoletos	33	40	39	44	52	43	46	63
Carlos V	26	33	34	38	44	36	38	54
Pza. España	30	37	39	47	53	38	47	61
Fdez. Ladreda	30	35	35	42	53	42	48	63
Pza. Castilla	28	34	34	41	50	43	41	49
Villaverde	38	44	43	49	59	46	50	67
Final C. Alcalá	24	29	30	35	41	35	40	47
Casa de Campo	19	24	26	35	42	32	35	46
Torrejón*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alcorcón*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Coslada*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
San Pablo*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Campisábalos*	10	13	18	27	38	27	27	32

APÉNDICE III

Tabla III-I. Resultados de la intercorrelación de series de niveles diarios de partículas y la interpretación del origen de los eventos con altos niveles relativos. La columna rango describe si es un evento con altos ó bajos niveles de partículas y el valor promedio de PM_{10} y PST en $\mu g/m^3$, obtenido durante el mismo, en las estaciones estudiadas. La columna observaciones contiene comentarios diversos (LL, precipitación) además de los niveles registrados en las estaciones de fondo de CASA DE CAMPO, SAN PABLO y CAMPISABALOS, (CC, SP y CP) cuando se ha producido una intrusión de polvo desértico ó un posible aporte europeo de partículas. La columna origen describe el origen atribuido a cada evento: ANT, antropogénico; AFR, eventos de transporte de polvo africano; ANT/AFR, episodios antropogénicos coincidentes con eventos de transporte de polvo africano; ANT/CE, episodios antropogénicos coincidentes con retrotrayectorias de origen centro-europeo; REG, episodios regionales; FD, bajos niveles registrados en periodos de fin de semana; NW ó N, eventos con bajos niveles de partículas debidos a advección de masas de aire de componente NW ó N.

ENERO-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
En96-1	3 - 4 ENERO	Alto (PM_{10} - 66) (PST - 70)	CC(55)	ANT
En96-2	5 - 11 ENERO	Bajo (PM_{10} - 37) (PST - 33)	LL(5-8)	FD / Lluvia
En96-3	16 - 17 ENERO	Alto (PM_{10} - 48) (PST - 76)	CC(34), SP(22)	ANT / AFR
En96-4	19 - 24 ENERO	Bajo (PM_{10} - 32) (PST - 27)	LL(19-24)	FD / NW
En96-5	25 - 26 ENERO	Alto (PM_{10} - 52) (PST - 63)		ANT
En96-6	27 - 28 ENERO	Bajo (PM_{10} - 30) (PST - 18)	LL(27,28)	FD
En96-7	30 - 31 ENERO	Alto (PM_{10} - 68) (PST - 87)		ANT

FEBRERO-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Fe96-1	6 - 8 FEB	Bajo (PM_{10} - 41) (PST - 46)		NW
Fe96-2	9 - 10 FEB	Alto (PM_{10} - 62) (PST - 61)		ANT
Fe96-3	11 - 15 FEB	Bajo (PM_{10} - 34) (PST - 44)		NW
Fe96-4	17 - 18 FEB	Alto (PM_{10} - 50) (PST - 44)		ANT
Fe96-5	19 - 22 FEB	Bajo (PM_{10} - 40) (PST - 37)	LL(19)	N
Fe96-6	23 - 24 FEB	Alto (PM_{10} - 65) (PST - 58)		ANT

MARZO-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Mr96-1	3 - 4 MARZO	Bajo (PM_{10} - 36) (PST - 34)		N
Mr96-2	7 - 8 MARZO	Alto (PM_{10} - 59) (PST - 58)	CC(55), SP(27)	ANT / CE
Mr96-3	9 - 10 MARZO	Bajo (PM_{10} - 36) (PST - 28)		FD
Mr96-4	12 - 13 MARZO	Alto (PM_{10} - 63) (PST - 62)	CC(55), SP(30)	ANT / CE
Mr96-5	14 - 17 MARZO	Bajo (PM_{10} - 39) (PST - 30)	LL(14)	NW/ FD
Mr96-6	21 - 22 MARZO	Alto (PM_{10} - 53) (PST - 53)		ANT
Mr96-7	30 MAR - 7 ABR	Bajo (PM_{10} - 35)	LL(30,31,1)	FD / Lluvia / N

ABRIL-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Ab96-1	9 - 13 ABRIL	Alto (PM_{10} - 59)		ANT
Ab96-2	14 - 15 ABRIL	Bajo (PM_{10} - 39)		FD
Ab96-3	18 - 21 ABRIL	Alto (PM_{10} - 47)		ANT
Ab96-4	22 - 23 ABRIL	Bajo (PM_{10} - 34)		NW
Ab96-5	24 - 27 ABRIL	Alto (PM_{10} - 40)		ANT
Ab96-6	28 ABR - 11 MAY	Bajo (PM_{10} - 38)	LL(28,29,1,2,5,6,8,9,10,11)	N

APÉNDICES

MAYO-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
My96-1	13 - 14 MAYO	Alto (PM ₁₀ - 55)		ANT
My96-2	16 - 19 MAYO	Bajo (PM ₁₀ - 39)	LL(16-19)	Lluvia
My96-3	21 - 24 MAYO	Alto (PM ₁₀ - 56)		ANT
My96-4	25 - 26 MAYO	Bajo (PM ₁₀ - 44)		FD
My96-5	30 MAYO-1 JUN	Alto (PM ₁₀ - 69)	CC(69)	REG

JUNIO-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Jn96-1	10 - 17 JUNIO	Alto (PM ₁₀ - 61)	CC(58), SP(34)	ANT / CE
Jn96-2	22 - 26 JUNIO	Bajo (PM ₁₀ - 35)		FD / N
Jn96-3	27 - 29 JUNIO	Alto (PM ₁₀ - 54)	CC(55), SP(30)	ANT / CE

JULIO-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Jl96-1	5 - 6 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 37) (PST - 38)		NW
Jl96-2	12 - 13 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 52) (PST - 59)		ANT
Jl96-3	14 - 16 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 48) (PST - 43)	LL(14)	
Jl96-4	17 - 20 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 55) (PST - 55)	CC(53), SP(29)	ANT / CE
Jl96-5	21 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 48) (PST - 50)		FD
Jl96-6	22 - 26 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 71) (PST - 88)	CC(70), SP(51)	AFR
Jl96-7	27 - 28 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 40) (PST - 31)		FD
Jl96-8	30 JULIO-2 AGO	Alto (PM ₁₀ - 56) (PST - 58)		ANT

AGOSTO-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Ag96-1	7 - 11 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 43) (PST - 45)	LL(7)	FD / N
Ag96-2	12 - 14 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 50) (PST - 48)		ANT
Ag96-3	15 - 17 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 38) (PST - 34)		FD / Frente del W
Ag96-4	18 - 23 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 43) (PST - 47)	CC(36), SP(25)	ANT / AFR-18
Ag96-5	24 - 25 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 38) (PST - 37)		FD

SEPTIEMBRE-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Sp96-1	3 - 6 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 47) (PST - 53)		ANT
Sp96-2	7 - 11 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 41) (PST - 39)	LL(8-11)	FD / Lluvia
Sp96-3	13 - 16 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 51) (PST - 54)		REG
Sp96-4	17 - 22 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 32) (PST - 29)	LL(17-20)	NW
Sp96-5	26 SEPT - 4 OCT	Alto (PM ₁₀ - 54) (PST - 59)		ANT

OCTUBRE-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Oc96-1	5 - 6 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 39) (PST - 47)		FD
Oc96-2	11 - 12 OCT	Alto (PM ₁₀ - 56) (PST - 62)	CC(51)	ANT
Oc96-3	13 - 17 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 34) (PST - 35)	LL(13,17)	NW
Oc96-4	21 - 25 OCT	Alto (PM ₁₀ - 67) (PST - 78)	CC(51), SP(20)	ANT / AFR
Oc96-5	26 - 27 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 52) (PST - 56)		FD
Oc96-6	31 OCT-10 NOV	Alto (PM ₁₀ - 61) (PST - 70)	CC(50)	ANT

NOVIEMBRE-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
No96-1	11 - 23 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 29) (PST - 31)	LL(11,12,13,14,19,22,23)	Paso de frentes
No96-2	29 NOV-4 DIC	Alto (PM ₁₀ - 50) (PST - 50)		ANT

APÉNDICES

DICIEMBRE-1996

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Dc96-1	5 - 8 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 27) (PST - 24)	LL(5-7)	N
Dc96-2	10 DIC	Alto (PM ₁₀ - 62) (PST - 67)	CC(51),SP(10)	ANT / AFR
Dc96-3	11 - 15 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 34) (PST - 25)	LL(11-13)	Frente del SW
Dc96-4	16 -17 DIC	Alto (PM ₁₀ - 49) (PST - 54)		ANT
Dc96-5	18 - 25 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 25) (PST - 20)	LL(18-25)	Paso de frentes W
Dc96-6	26 - 28 DIC	Alto (PM ₁₀ - 58) (PST - 62)		ANT

ENERO-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
En97-1	7 ENERO	Alto (PM ₁₀ - 59) (PST - 51)		ANT
En97-2	8 - 9 ENERO	Bajo (PM ₁₀ - 30) (PST - 29)	LL(8)	FD
En97-3	11 - 13 ENERO	Alto (PM ₁₀ - 55) (PST - 70)		ANT
En97-4	15 - 20 ENERO	Bajo (PM ₁₀ - 39) (PST - 36)	LL(15,16,18,19,20)	Lluvia
En97-5	22 ENE - 1 FEB	Alto (PM ₁₀ - 61) (PST - 82)	CC(55), SP(36),	ANT / AFR

FEBRERO-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Fe97-1	3 - 4 FEB	Bajo (PM ₁₀ - 38) (PST - 68)	LL(3)	NW
Fe97-2	5 - 6 FEBRERO	Alto (PM ₁₀ - 80) (PST - 99)	CC(77), SP(42)	AFR
Fe97-3	8 - 9 FEBRERO	Bajo (PM ₁₀ - 43) (PST - 57)		FD
Fe97-4	10 - 12 FEB	Alto (PM ₁₀ - 65) (PST - 92)		ANT
Fe97-5	15 - 16 FEBRERO	Bajo (PST - 42)		FD
Fe97-6	18 - 21 FEB	Alto (PST - 83)		ANT
Fe97-7	22 - 23 FEBRERO	Bajo (PST - 50)		FD

MARZO-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Mr97-1	1 - 8 MARZO	Alto (PM ₁₀ - 82) (PST - 99)	CC(84), SP(56)	ANT / AFR(6,7)
Mr97-2	9 - 10 MARZO	Bajo (PM ₁₀ - 42) (PST - 52)		FD
Mr97-3	15 - 16 MARZO	Bajo (PM ₁₀ - 39) (PST - 52)		FD
Mr97-4	17 - 21 MARZO	Alto (PM ₁₀ - 56) (PST - 72)	CC(52), SP(25)	ANT / AFR(19,20)
Mr97-5	26 - 30 MARZO	Bajo (PM ₁₀ - 31) (PST - 38)		NW
Mr97-6	31 MAR - 3 ABR	Alto (PM ₁₀ - 55) (PST - 71)	CC(55)	ANT / CE

ABRIL-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Ab97-1	4 - 5 ABRIL	Bajo (PM ₁₀ - 33) (PST - 61)		NW
Ab97-2	6 - 7 ABRIL	Alto (PM ₁₀ - 45) (PST - 55)	CC(64), SP(40)	AFR
Ab97-3	12 - 13 ABRIL	Bajo (PM ₁₀ - 34) (PST - 43)		FD
Ab97-4	14 - 16 ABRIL	Alto (PM ₁₀ - 50) (PST - 66)		ANT
Ab97-5	17 - 20 ABRIL	Bajo (PM ₁₀ - 31) (PST - 32)	LL(17-20)	Lluvia
Ab97-6	22 - 25 ABRIL	Alto (PM ₁₀ - 44) (PST - 64)		ANT
Ab97-7	26 - 27 ABRIL	Bajo (PM ₁₀ - 27) (PST - 31)		FD

APÉNDICES

MAYO-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
My97-1	13 - 19 MAYO	Bajo (PM ₁₀ - 30) (PST - 37)	LL(13-19)	Lluvia
My97-2	26 - 30 MAYO	Alto (PM ₁₀ - 42) (PST - 66)	CC(41),SP(21)	ANT / AFR

JUNIO-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Jn97-1	3 - 8 JUNIO	Bajo (PM ₁₀ - 32) (PST - 38)	LL(3-5, 8)	FD / Lluvia
Jn97-2	19 - 20 JUNIO	Alto (PM ₁₀ - 38) (PST - 49)		ANT
Jn97-3	21 - 22 JUNIO	Bajo (PM ₁₀ - 24) (PST - 37)		FD
Jn97-4	23 - 26 JUNIO	Alto (PM ₁₀ - 36) (PST - 54)		ANT
Jn97-5	28 JUN - 5 JUL	Bajo (PM ₁₀ - 28) (PST - 35)	LL(28-2)	Lluvia

JULIO-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Jl97-1	14 - 15 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 61) (PST - 90)	CC(64), SP(37)	AFR
Jl97-2	16 - 28 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 41) (PST - 32)	LI(16-18, 21-23, 27-28),	Lluvia

AGOSTO-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Ag97-1	3 - 4 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 44) (PST - 65)	CC(52), SP(45)	AFR
Ag97-2	9 - 10 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 37) (PST - 45)	LL(10)	FD / Lluvia
Ag97-3	13 - 15 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 43) (PST - 53)	CC(50)	REG
Ag97-4	16 - 17 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 31) (PST - 33)		FD
Ag97-5	19 - 23 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 45) (PST - 68)	CC(54),SP(36)	AFR
Ag97-6	24 - 27 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 32) (PST - 40)	LL(25, 27)	Lluvia

SEPTIEMBRE-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Sp97-1	4 - 6 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 54) (PST - 72)	CC(53)	ANT
Sp97-2	7 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 40) (PST - 36)		FD
Sp97-3	8 - 13 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 51) (PST - 81)		REG
Sp97-4	14 - 17 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 40) (PST - 43)		
Sp97-5	18 - 19 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 50) (PST - 66)	CC(50)	ANT
Sp97-6	20 - 21 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 40) (PST - 41)	LL(20-21)	FD / Lluvia
Sp97-7	23 - 24 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 60) (PST - 87)	CC(60)	REG
Sp97-8	27 - 28 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 38) (PST - 38)	LL(28)	FD
Sp97-9	29 SEPT - 4 OCT	Alto (PM ₁₀ - 55) (PST - 81)	CC(59), SP(33)	AFR

OCTUBRE-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Oc97-1	5 - 8 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 33) (PST - 50)	LL(5,6)	
Oc97-2	9 - 10 OCT	Alto (PM ₁₀ - 41) (PST - 64)		ANT
Oc97-3	11 - 12 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 27) (PST - 41)		FD
Oc97-4	15 - 17 OCT	Alto (PM ₁₀ - 43) (PST - 77)		ANT
Oc97-5	18 - 27 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 35) (PST - 58)	LL(18-22,25-27)	Lluvia
Oc97-6	30 - 31 OCT	Alto (PM ₁₀ - 48) (PST - 104)	CC(45)	ANT / CE

NOVIEMBRE-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
No97-1	2 - 13 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 27) (PST - 35)	LL(2-8,10-13)	NW
No97-2	14 - 17 NOV	Alto (PM ₁₀ - 69) (PST - 78)	CC(74)	ANT
No97-3	19 - 25 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 33) (PST - 44)	LL(19,21,24)	NW
No97-4	26 - 27 NOV	Alto (PM ₁₀ - 46) (PST - 76)		ANT
No97-5	29 NOV - 5 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 31) (PST - 53)	LL(4)	

APÉNDICES

DICIEMBRE-1997

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Dc97-1	6 - 15 DIC	Alto (PM ₁₀ - 56) (PST - 61)		ANT
Dc97-2	17 - 23 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 29) (PST - 33)	LL(17-22)	NW
Dc97-3	24 DIC	Alto (PM ₁₀ - 62) (PST - 81)	CC(62)	ANT
Dc97-4	26 - 31 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 29) (PST - 29)	LL(26,28-30)	NW

ENERO-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
En98-1	6 - 9 ENERO	Alto (PM ₁₀ - 36) (PST - 57)		ANT
En98-2	10 - 11 ENERO	Bajo (PM ₁₀ - 25) (PST - 44)	LL(11)	FD / Lluvia
En98-3	15 - 17 ENERO	Alto (PM ₁₀ - 47) (PST - 90)		ANT
En98-4	19 - 20 ENERO	Bajo (PM ₁₀ - 25) (PST - 52)		
En98-5	21 - 23 ENERO	Alto (PM ₁₀ - 62) (PST - 87)		ANT
En98-6	24 ENERO - 4 FEB	Bajo (PM ₁₀ - 28) (PST - 37)	LL(27-29,1-4)	FD / Lluvia

FEBRERO-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Fe98-1	5 - 6 FEBRERO	Alto (PST - 69)		ANT
Fe98-2	7 - 9 FEBRERO	Bajo (PST - 46)	LL(9)	FD / Lluvia
Fe98-3	10 - 13 FEBRERO	Alto (PST - 75)		ANT
Fe98-4	14 FEBRERO	Bajo (PST - 56)		FD
Fe98-5	16 - 20 FEBRERO	Alto (PST - 96)	SP(30)	ANT / AFR
Fe98-6	21 - 22 FEBRERO	Bajo (PST - 38)	LL(21)	FD / Lluvia
Fe98-7	24 - 27 FEBRERO	Alto (PST - 69)		ANT
Fe98-8	28 FEB - 1MAR	Bajo (PST - 54)		FD

MARZO-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Mr98-1	3 - 7 MARZO	Alto (PM ₁₀ - 60) (PST - 110)	CC(76), SP(48)	ANT / AFR
Mr98-2	9 - 10 MARZO	Bajo (PM ₁₀ - 29) (PST - 59)		NW
Mr98-3	16 - 18 MARZO	Alto (PM ₁₀ - 42) (PST - 75)	CC(51)	ANT / CE
Mr98-4	21 - 22 MARZO	Bajo (PM ₁₀ - 35) (PST - 56)		FD
Mr98-5	23 - 27 MARZO	Alto (PM ₁₀ - 44) (PST - 72)		ANT
Mr98-6	29 MAR - 10 ABR	Bajo (PM ₁₀ - 24) (PST - 40)	LL(28,29,31,3,5,6,9,10)	Lluvia

ABRIL-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Ab98-1	20 - 24 ABRIL	Alto (PM ₁₀ - 31) (PST - 47)		ANT
Ab98-2	26 ABR - 2 MAY	Bajo (PM ₁₀ - 24) (PST - 23)	LL(26,28,29,1,2)	Lluvia

MAYO-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
My98-1	8 - 9 MAYO	Alto (PM ₁₀ - 38) (PST - 58)	CC(39), SP(46)	AFR
My98-2	22 MAY - 12 JUN	Bajo (PM ₁₀ - 18) (PST - 47)	LL(22,24,25,26,1,4,5)	Lluvia

JUNIO-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Jn98-1	20 - 23 JUNIO	Alto (PM ₁₀ - 31) (PST - 81)	CC(58), SP(55)	AFR
Jn98-2	27 - 28 JUNIO	Bajo (PM ₁₀ - 25) (PST - 57)		FD
Jn98-3	29 JUN - 1 JUL	Alto (PM ₁₀ - 41) (PST - 99)	CC(59),SP(57)	AFR

APÉNDICES

JULIO-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
JI98-1	2 - 3 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 19) (PST - 47)		N
JI98-2	5 - 6 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 36) (PST - 68)	CC(44), SP(48)	AFR
JI98-3	8 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 24) (PST - 39)		NW
JI98-4	9 - 13 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 41) (PST - 58)		ANT
JI98-5	14 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 30) (PST - 47)		NW
JI98-6	16 - 20 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 51) (PST - 75)	CC(39), SP(48)	ANT / AFR-18
JI98-7	21 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 33) (PST - 58)		NW
JI98-8	22 - 31 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 42) (PST - 68)		REG

AGOSTO-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Ag98-1	2 - 4 AGO	Bajo (PM ₁₀ - 20) (PST - 40)		NW
Ag98-2	7 - 14 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 51) (PST - 69)		REG
Ag98-3	16 - 18 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 25) (PST - 46)	LL(18)	Frente del SW
Ag98-4	20 - 21 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 38) (PST - 52)		REG
Ag98-5	22 - 23 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 24) (PST - 34)		FD
Ag98-6	24 - 27 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 50) (PST - 77)	CC(36), SP(59)	ANT / AFR
Ag98-7	29 AGOSTO	Bajo (PST - 38)		NW

SEPTIEMBRE-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Sp98-1	31 AGO - 2 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 56) (PST - 201)	SP(230)	AFR
Sp98-2	3 - 5 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 26) (PST - 51)		NW
Sp98-3	8 - 11 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 52) (PST - 68)		ANT
Sp98-4	12 - 13 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 35) (PST - 52)		FD
Sp98-5	16 - 25 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 45) (PST - 55)		REG
Sp98-6	26 - 29 SEP	Bajo (PM ₁₀ - 26) (PST - 22)	LL(27-29)	FD / Lluvia

OCTUBRE-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Oc98-1	2 - 3 OCT	Alto (PST - 42)		ANT
Oc98-2	4 - 12 OCT	Bajo (PST - 36)	LL(4,5,9,10)	N/ Lluvia
Oc98-3	13 - 17 OCT	Alto (PST - 74)		ANT
Oc98-4	18 - 19 OCT	Bajo (PST - 44)		FD
Oc98-5	20 - 24 OCT	Alto (PST - 86)		ANT
Oc98-6	25 OCT	Bajo (PST - 33)		FD
Oc98-7	27 - 30 OCT	Alto (PST - 93)		ANT

NOVIEMBRE-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
No98-1	3 - 7 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 28) (PST - 48)	LL(3,4)	Lluvia / N
No98-2	9 - 11 NOV	Alto (PM ₁₀ - 52) (PST - 79)		ANT
No98-3	14 - 15 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 28) (PST - 44)		FD
No98-4	16 - 23 NOV	Alto (PM ₁₀ - 52) (PST - 70)		ANT
No98-5	29 NOV - 3 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 24) (PST - 53)		

APÉNDICES

DICIEMBRE-1998

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Dc98-1	8 - 11 DIC	Alto (PM ₁₀ - 75) (PST - 100)		ANT
Dc98-2	12 - 13	Bajo (PM ₁₀ - 52) (PST - 68)		FD
Dc98-3	14 -19 DIC	Alto (PM ₁₀ - 90) (PST - 98)		ANT
Dc98-4	20 - 21 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 41) (PST - 65)		FD
Dc98-5	22 - 23 DIC	Alto (PM ₁₀ - 66) (PST - 103)		ANT
Dc98-6	29 - 31 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 29) (PST - 34)	LL(29-31)	Lluvia

ENERO-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
En99-1	7 - 8 ENERO	Alto (PM ₁₀ - 75) (PST - 112)	CC(57), SP(66), CP(62),	AFR
En99-2	9 - 12 ENERO	Bajo (PM ₁₀ - 26) (PST - 45)	LL 9 y 10 por la mañana	FD
En99-3	13 - 16 ENERO	Alto (PM ₁₀ - 51) (PST - 66)		ANT
En99-4	17 ENERO	Bajo (PM ₁₀ - 21) (PST - 18)	LL(17)	NW
En99-5	18 - 21 ENERO	Alto (PM ₁₀ - 57) (PST - 73)		ANT
En99-6	22 - 23 ENERO	Bajo (PM ₁₀ - 33) (PST - 38)	LL(22)	
En99-7	24 - 29 ENE	Alto (PM ₁₀ - 65) (PST - 76)		ANT
En99-8	30 - 31 ENE	Bajo (PM ₁₀ - 25) (PST - 49)		FD

FEBRERO-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Fe99-1	3 - 8 FEB	Alto (PM ₁₀ - 54) (PST - 84)		ANT
Fe99-2	9 - 14 FEBRERO	Bajo (PM ₁₀ - 26) (PST - 43)		N
Fe99-3	15 - 16 FEBRERO	Alto (PM ₁₀ - 48) (PST - 69)	CC(28)	ANT / CE
Fe99-4	17 - 18 FEBRERO	Bajo (PM ₁₀ - 36) (PST - 65)		NW
Fe99-5	19 - 21 FEBRERO	Alto (PM ₁₀ - 59) (PST - 82)		ANT
Fe99-6	24 - 28 FEBRERO	Bajo (PM ₁₀ - 30) (PST - 44)	LL(24,25,27)	Lluvia

MARZO-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Mr99-1	1 - 2 MARZO	Alto (PM ₁₀ - 46) (PST - 61)		ANT
Mr99-2	4 - 7 MARZO	Bajo (PM ₁₀ - 21) (PST - 19)		N/ FD
Mr99-3	8 - 11 MARZO	Alto (PM ₁₀ - 46) (PST - 60)		ANT
Mr99-4	12 - 15 MARZO	Bajo (PM ₁₀ - 25) (PST - 46)	LL(12-14)	Lluvia
Mr99-5	16 - 17 MARZO	Alto (PM ₁₀ - 44) (PST - 74)	CC(33)	ANT / CE
Mr99-6	18 - 28 MARZO	Bajo (PM ₁₀ - 29) (PST - 35)	LL(24,25,27)	N/ FD / NAF(24-25) / NW(26,28)
Mr99-7	29 MAR - 1 ABR	Alto (PM ₁₀ - 44) (PST - 60)		ANT

ABRIL-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Ab99-1	2 - 4 ABRIL	Bajo (PM ₁₀ - 23) (PST - 30)		FD
Ab99-2	5 - 8 ABRIL	Alto (PM ₁₀ - 43) (PST - 52)		ANT
Ab99-3	9 - 11 ABRIL	Bajo (PM ₁₀ - 26) (PST - 53)		N/ FD
Ab99-4	12 ABRIL	Alto (PM ₁₀ - 43) (PST - 75)		ANT
Ab99-5	13 - 18 ABRIL	Bajo (PM ₁₀ - 27) (PST - 42)	LL(14-16)	NW
Ab99-6	19 - 20 ABRIL	Alto (PM ₁₀ - 39) (PST - 51)		ANT
Ab99-7	21 ABR - 9 MAY	Bajo (PM ₁₀ - 30) (PST - 42)	LL(21,26,29,1,2,3)	NW/ FD / NAF

APÉNDICES

MAYO-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
My99-1	10 - 14 MAYO	Alto (PM ₁₀ - 43) (PST - 63)		ANT
My99-2	15 - 23 MAYO	Bajo (PM ₁₀ - 26) (PST - 32)	LL(17,18)	FD, N, EU, NW
My99-3	24 - 28 MAYO	Alto (PM ₁₀ - 45) (PST - 71)	CC(34), SP(45), CP(42),	ANT / AFR (25,26)
My99-4	29 - 30 JUNIO	Bajo (PM ₁₀ - 34) (PST - 39)		FD
My99-5	31 MAY - 1 JUN	Alto (PM ₁₀ - 58) (PST - 75)	CC(49), SP(53), CP(47)	AFR

JUNIO-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Jn99-1	2 - 13 JUNIO	Bajo (PM ₁₀ - 35) (PST - 49)	LL(9,12,13)	NW
Jn99-2	14 - 16 JUNIO	Alto (PM ₁₀ - 42) (PST - 49)		ANT
Jn99-3	17 - 20 JUNIO	Bajo (PM ₁₀ - 31) (PST - 40)	LL(17)	NW
Jn99-4	21 - 25 JUNIO	Alto (PM ₁₀ - 52) (PST - 77)	CC(39), SP(43)	ANT / AFR (23,24)
Jn99-5	26 - 28 JUNIO	Bajo (PM ₁₀ - 32) (PST - 42)		FD
Jn99-6	30 JUN - 2 JUL	Alto (PM ₁₀ - 60) (PST - 99)	C(49), SP(52), CP(45)	AFR (1,2)

JULIO-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Jl99-1	3 - 10 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 35) (PST - 45)		NW
Jl99-2	11 - 12 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 46) (PST - 56)	CC(43), SP(49), CP(25),	AFR (11)
Jl99-3	13 - 14 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 37) (PST - 47)	LL(13)	N
Jl99-4	15 - 17 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 58) (PST - 77)		ANT
Jl99-5	18 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 43) (PST - 42)		FD
Jl99-6	19 - 22 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 56) (PST - 71)		REG
Jl99-7	23 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 46) (PST - 61)		NW
Jl99-8	24 - 26 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 56) (PST - 65)	CC(52), SP(55)	AFR
Jl99-9	27 - 31 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 39) (PST - 50)		

AGOSTO-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Ag99-1	2 - 3 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 46) (PST - 58)		ANT
Ag99-2	7 - 10 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 23) (PST - 34)	LL(7)	FD / N
Ag99-3	11 - 16 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 36) (PST - 44)		REG
Ag99-4	17 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 24) (PST - 33)		NW
Ag99-5	19 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 52) (PST - 82)	CC(51), CP(50)	AFR
Ag99-6	22 - 23 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 36) (PST - 47)		FD
Ag99-7	24 - 25 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 72) (PST - 104)	CC(69), SP(65), CP(83)	AFR
Ag99-8	26 - 29 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 35) (PST - 50)		
Ag99-9	30 AGO - 4 SEP	Alto (PM ₁₀ - 50) (PST - 64)		REG

SEPTIEMBRE-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Sp99-1	5 - 7 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 33) (PST - 43)		FD
Sp99-2	8 - 16 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 38) (PST - 52)		REG
Sp99-3	17 - 26 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 27) (PST - 35)	LL(19,20,22)	NW
Sp99-4	27 - 29 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 43) (PST - 51)		ANT

APÉNDICES

OCTUBRE-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Oc99-1	30 SEP - 4 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 36) (PST - 47)		NW
Oc99-2	5 - 6 OCT	Alto (PM ₁₀ - 41) (PST - 48)		ANT
Oc99-3	7 - 8 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 30) (PST - 43)	LL(7,8)	NW
Oc99-4	9 - 11 OCT	Alto (PM ₁₀ - 44) (PST - 50)		ANT
Oc99-5	12 - 13 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 33) (PST - 46)	LL(12,13)	
Oc99-6	14 - 16 OCT	Alto (PM ₁₀ - 53) (PST - 62)		ANT
Oc99-7	17 - 27 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 25) (PST - 32)	LL(17,19,20,21,22,23,24,26,27)	NW, paso de frentes
Oc99-8	27 - 29 OCT	Alto (PM ₁₀ - 80) (PST - 106)	CC(56), SP(64), CP(57)	AFR

NOVIEMBRE-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
No99-1	4 - 5 NOV	Alto (PM ₁₀ - 63) (PST - 85)		ANT
No99-2	6 - 7 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 24) (PST - 47)		FD
No99-3	8 NOV	Alto (PM ₁₀ - 61) (PST - 117)		ANT
No99-4	9 - 16 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 24) (PST - 37)	LL(14)	N(9-10)/EU(11-16)/FD
No99-5	17 - 18 NOV	Alto (PM ₁₀ - 42) (PST - 68)		ANT
No99-6	20 - 21 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 14) (PST - 21)		FD
No99-7	22 - 27 NOV	Alto (PM ₁₀ - 49) (PST - 55)		ANT
No99-8	28 - 30 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 34) (PST - 43)	LL(29,30)	FD / Lluvia

DICIEMBRE-1999

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Dc99-1	1 - 4 DIC	Alto (PM ₁₀ - 62) (PST - 73)		ANT
Dc99-2	5-6	Bajo (PM ₁₀ - 32) (PST - 36)		NW
Dc99-3	7-8	Alto (PM ₁₀ - 52) (PST - 61)		ANT
Dc99-4	9-12 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 18) (PST - 30)	LL(9)	NW
Dc99-5	13 DIC	Alto (PM ₁₀ - 42) (PST - 102)		ANT
Dc99-6	14-16 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 17) (PST - 22)	LL(14), viento fuerte N	NW
Dc99-7	17-24 DIC	Alto (PM ₁₀ - 63) (PST - 60)		ANT
Dc99-8	25-29 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 12) (PST - 25)	LL(27-29), viento fuerte W	NW
Dc99-9	30 DIC - 8 ENE	Alto (PM ₁₀ - 51)		ANT

ENERO-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
En00-1	9 - 11 ENERO	Bajo (PM ₁₀ - 25)	LL(9)	FD / NW
En00-2	12 - 13 ENERO	Alto (PM ₁₀ - 64)		ANT
En00-3	14 - 16 ENERO	Bajo (PM ₁₀ - 15)	LL(14,15)	FD / N
En00-4	17 - 18 ENERO	Alto (PM ₁₀ - 68)		ANT
En00-5	19 - 20 ENE	Bajo (PM ₁₀ - 48)		
En00-6	21 - 22 ENE	Alto (PM ₁₀ - 73)		ANT
En00-7	23 - 27 ENE	Bajo (PM ₁₀ - 35)	LL(26)	FD / N
En00-8	28 ENE - 1FEB	Alto (PM ₁₀ - 67)		ANT

APÉNDICES

FEBRERO-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Fe00-1	2 FEB	Bajo (PM ₁₀ - 24)		NW
Fe00-2	3 - 4 FEB	Alto (PM ₁₀ - 66)		ANT
Fe00-3	5-6 FEBRERO	Bajo (PM ₁₀ - 43)		FD
Fe00-4	7-11 FEBRERO	Alto (PM ₁₀ - 56)		ANT
Fe00-5	12-13 FEBRERO	Bajo (PM ₁₀ - 32)		FD
Fe00-6	14 FEBRERO	Alto (PM ₁₀ - 71)		ANT
Fe00-7	15 - 17 FEBRERO	Bajo (PM ₁₀ - 28)		NW
Fe00-8	18 - 19 FEB	Alto (PM ₁₀ - 55)		ANT
Fe00-9	20 - 21 FEBRERO	Bajo (PM ₁₀ - 37)		FD
Fe00-10	22 FEBRERO	Alto (PM ₁₀ - 57)		ANT
Fe00-11	23 - 25 FEBRERO	Bajo (PM ₁₀ - 39)		NW
Fe00-12	26 - 28 FEBRERO	Alto (PM ₁₀ - 50)	CC(41), SP(31), CP(24)	ANT / AFR

MARZO-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Mr00-1	1 - 2 MARZO	Bajo (PM ₁₀ - 28)		NW
Mr00-2	5 - 13 MARZO	Alto (PM ₁₀ - 65)	CC(54), SP(58), CP(41)	ANT / AFR
Mr00-3	16 - 17 MARZO	Bajo (PM ₁₀ - 39)		
Mr00-4	18 MARZO	Alto (PM ₁₀ - 64)	CC(66), CP(77)	ANT / CE
Mr00-5	19 MAR - 5 ABR	Bajo (PM ₁₀ - 26)	LL(20,21,22,23,25,26,30,2,3)	Paso de frentes

ABRIL-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Ab00-1	6 - 7 ABRIL	Alto (PM ₁₀ - 31)		ANT
Ab00-2	8 - 24 ABRIL	Bajo (PM ₁₀ - 19)	LL(8,9,10,11,13,14,15,16,18,19,22)	Paso de frentes
Ab00-3	25 ABRIL	Alto (PM ₁₀ - 36)		ANT
Ab00-4	26 - 30 ABRIL	Bajo (PM ₁₀ - 21)	LL(26,27,28,29)	Paso de frentes

MAYO-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
My00-1	1 - 3 MAYO	Alto (PM ₁₀ - 25)	CC(23), CP(46),	AFR
My00-2	4 - 11 MAYO	Bajo (PM ₁₀ - 29)	LL(4,5,6,7,8,11)	Paso de frentes del SW
My00-3	15 - 18 MAYO	Alto (PM ₁₀ - 47)	CC(41), SP(45), CP(29)	AFR
My00-4	21 - 29 MAYO	Bajo (PM ₁₀ - 27)	LL(21,26)	Paso de frentes del NW

JUNIO-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Jn00-1	2 - 7 JUNIO	Bajo (PM ₁₀ - 30)	LL(2,4,5)	FD / Frente del W
Jn00-2	8 - 9 JUNIO	Alto (PM ₁₀ - 36)		ANT
Jn00-3	10 - 15 JUNIO	Bajo (PM ₁₀ - 26)	LL(10)	FD / NW
Jn00-4	16 - 17 JUNIO	Alto (PM ₁₀ - 42)		ANT
Jn00-5	25 - 26 JUNIO	Alto (PM ₁₀ - 61)	CC(64), CP(38)	AFR
Jn00-6	28 - 29 JUNIO	Alto (PM ₁₀ - 51)		ANT
Jn00-7	30 JUN - 4 JUL	Bajo (PM ₁₀ - 30)		Paso de frente

APÉNDICES

JULIO-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Jl00-1	5 - 6 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 53)	CC(31), CP(30)	AFR
Jl00-2	7 - 16 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 27)	LL(10)	N/ NW
Jl00-3	17 - 22 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 50)	CC(42), CP(46)	ANT / AFR
Jl00-4	23 - 26 JULIO	Bajo (PM ₁₀ - 27)		Frente del W
Jl00-5	27 JULIO	Alto (PM ₁₀ - 47)		ANT
Jl00-6	31 JULIO - 2 AGO	Alto (PM ₁₀ - 63)	CC(58), CP(44)	AFR

AGOSTO-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Ag00-1	4 - 6 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 17)		FD / N
Ag00-2	8 - 11 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 66)	CC(60), CP(50)	ANT / AFR
Ag00-3	12 - 15 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 36)		FD / Frente del W
Ag00-4	16 - 17 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 57)		REG
Ag00-5	20 - 22 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 24)		FD / NW
Ag00-6	24 - 25 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 50)	CC(59), CP(77)	AFR
Ag00-7	26 - 27 AGOSTO	Bajo (PM ₁₀ - 26)		FD
Ag00-8	28 - 30 AGOSTO	Alto (PM ₁₀ - 53)		ANT

SEPTIEMBRE-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Sp00-1	3 - 4 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 24)		FD
Sp00-2	6 - 7 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 63)	CC(50)	ANT
Sp00-3	8 - 10 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 38)		FD
Sp00-4	11 - 16 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 67)	CC(55), CP(75)	REG
Sp00-5	17 - 20 SEPT	Bajo (PM ₁₀ - 28)	LL(19,20)	FD / N
Sp00-6	24 - 26 SEPT	Alto (PM ₁₀ - 60)	CC(51), CP(58)	AFR
Sp00-7	27 SEP-- 2 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 25)	LL(28)	NW

OCTUBRE-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Oc00-1	3 - 5 OCT	Alto (PM ₁₀ - 69)		ANT
Oc00-2	6 - 8 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 26)		FD
Oc00-3	9 OCT	Alto (PM ₁₀ - 48)		ANT
Oc00-4	10 - 16 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 22)	LL(11,12)	NW/ N
Oc00-5	17 - 20 OCT	Alto (PM ₁₀ - 62)		ANT
Oc00-6	21 - 24 OCT	Bajo (PM ₁₀ - 20)	LL(20,21,22)	Frente del SE
Oc00-7	26 - 28 OCT	Alto (PM ₁₀ - 65)	CC(51), CP(30)	ANT / AFR(26)
Oc00-8	29 OCT-8 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 23)	LL(30,31,2,3,4,5)	Paso de frentes

NOVIEMBRE-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
No00-1	9 - 12 NOV	Alto (PM ₁₀ - 41)		ANT
No00-2	13 - 15 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 29)	LL(12,13)	N
No00-3	16 - 18 NOV	Alto (PM ₁₀ - 43)		ANT
No00-4	20 - 26 NOV	Bajo (PM ₁₀ - 24)	LL(22,23)	NW
No00-5	27 - 28 NOV	Alto (PM ₁₀ - 47)		ANT
No00-6	29 NOV-2 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 30)	LL(29,1,2)	Frente del W

DICIEMBRE-2000

	Periodos	Rango niveles	Observaciones	Origen
Dc00-1	4 - 5 DIC	Alto (PM ₁₀ - 56)		ANT
Dc00-2	6 - 9	Bajo (PM ₁₀ - 19)	LL(5-8)	Frente Atlántico
Dc00-3	11 - 14	Alto (PM ₁₀ - 67)	CC(59)	ANT
Dc00-4	15 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 22)	LL(15)	
Dc00-5	16 -20 DIC	Alto (PM ₁₀ - 45)		ANT
Dc00-6	21 - 30 DIC	Bajo (PM ₁₀ - 18)	LL(21-26, 28-30)	Paso de frentes W

APÉNDICE IV

Tabla IV-I. Resultados de la interpretación del origen de las superaciones del valor límite diario de la Directiva europea de calidad del aire 1999/30/CE, ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) ó de su equivalente ($70 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$) en SAN PABLO y CAMPISÁBALOS, con la especificación de las superaciones producidas en eventos africanos (AFR) y no africanos (NO-AFR) para el año 1996. ND, datos no disponibles.

	P. Recoletos		Gta. Carlos V		Pza. España		Fdez. Ladreda		Pza. Castilla	
	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR
ENE	ND	ND	15	0	10	2	7	1	6	2
FEB	ND	ND	13	0	14	0	11	0	10	0
MAR	ND	ND	14	0	21	0	11	0	15	0
ABR	ND	ND	9	0	18	0	10	0	12	0
MAY	ND	ND	17	0	22	0	14	0	11	0
JUN	ND	ND	9	0	24	0	16	0	16	0
JUL	ND	ND	4	1	23	5	11	5	14	5
AGO	ND	ND	2	1	18	5	9	2	6	0
SEP	ND	ND	6	0	23	0	12	0	5	0
OCT	ND	ND	6	4	20	5	12	5	8	5
NOV	ND	ND	4	0	13	0	11	0	10	0
DIC	ND	ND	11	1	3	1	8	1	3	1
TOTAL	ND	ND	110	7	209	18	132	14	116	13

	Villaverde		Final C. Alcalá		Casa de Campo		San Pablo *		Campisábalos *	
	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR
ENE	ND	ND	4	1	2	0	0	0	ND	ND
FEB	ND	ND	5	0	0	0	0	0	ND	ND
MAR	ND	ND	1	0	3	0	0	0	ND	ND
ABR	ND	ND	1	0	2	0	0	0	ND	ND
MAY	ND	ND	2	0	3	0	0	0	ND	ND
JUN	ND	ND	6	0	14	0	0	0	ND	ND
JUL	ND	ND	1	4	6	4	0	1	ND	ND
AGO	ND	ND	1	0	1	0	0	0	ND	ND
SEP	ND	ND	5	0	3	0	0	0	ND	ND
OCT	ND	ND	5	4	4	3	0	0	ND	ND
NOV	ND	ND	10	0	7	0	0	0	ND	ND
DIC	ND	ND	3	1	0	1	0	0	ND	ND
TOTAL	ND	ND	44	10	45	8	0	1	ND	ND

Tabla IV-II. Resultados de la interpretación del origen de las superaciones del valor límite diario de la Directiva europea de calidad del aire 1999/30/CE, ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) ó de su equivalente ($70 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$) en SAN PABLO y CAMPISÁBALOS, con la especificación de las superaciones producidas en eventos africanos (AFR) y no africanos (NO-AFR) para el año 1997. ND, datos no disponibles.

	P. Recoletos		Gta. Carlos V		Pza. España		Fdez. Ladreda		Pza. Castilla	
	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR
ENE	ND	ND	2	4	ND	ND	ND	ND	2	8
FEB	ND	ND	5	3	ND	ND	ND	ND	7	3
MAR	ND	ND	3	11	ND	ND	ND	ND	5	13
ABR	ND	ND	8	0	ND	ND	ND	ND	7	1
MAY	ND	ND	0	0	ND	ND	ND	ND	3	0
JUN	ND	ND	1	0	ND	ND	ND	ND	0	0
JUL	ND	ND	1	0	ND	ND	ND	ND	2	1
AGO	ND	ND	4	0	ND	ND	ND	ND	2	2
SEP	ND	ND	17	2	ND	ND	ND	ND	6	1
OCT	ND	ND	0	0	ND	ND	ND	ND	2	3
NOV	ND	ND	7	0	ND	ND	ND	ND	5	0
DIC	ND	ND	8	0	ND	ND	ND	ND	9	0
TOTAL	ND	ND	56	20	ND	ND	ND	ND	50	32

	Villaverde		Final C. Alcalá		Casa de Campo		San Pablo *		Campisábalos *	
	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR
ENE	ND	ND	8	7	2	6	0	1	ND	ND
FEB	ND	ND	6	3	3	3	0	0	ND	ND
MAR	ND	ND	4	13	3	12	0	2	ND	ND
ABR	ND	ND	5	0	5	1	0	0	ND	ND
MAY	ND	ND	0	0	1	0	0	0	ND	ND
JUN	ND	ND	0	0	0	0	0	0	ND	ND
JUL	ND	ND	1	1	0	2	0	0	ND	ND
AGO	ND	ND	1	2	1	5	0	0	ND	ND
SEP	ND	ND	8	1	9	1	0	1	ND	ND
OCT	ND	ND	4	3	0	3	0	0	ND	ND
NOV	ND	ND	4	0	4	0	0	0	ND	ND
DIC	ND	ND	10	0	5	0	0	0	ND	ND
TOTAL	ND	ND	51	30	33	33	0	4	ND	ND

Tabla IV-III. Resultados de la interpretación del origen de las superaciones del valor límite diario de la Directiva europea de calidad del aire 1999/30/CE, ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) ó de su equivalente ($70 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$) en SAN PABLO y CAMPISÁBALOS, con la especificación de las superaciones producidas en eventos africanos (AFR) y no africanos (NO-AFR) para el año 1998. ND, datos no disponibles.

	P. Recoletos		Gta. Carlos V		Pza. España		Fdez. Ladreda		Pza. Castilla	
	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR
ENE	2	0	5	0	ND	ND	ND	ND	6	0
FEB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MAR	0	0	7	2	ND	ND	ND	ND	11	5
ABR	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND	0	0
MAY	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND	0	0
JUN	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND	1	3
JUL	7	5	3	2	ND	ND	ND	ND	1	2
AGO	9	3	4	2	ND	ND	ND	ND	3	2
SEP	9	0	5	2	ND	ND	ND	ND	2	2
OCT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NOV	2	0	6	0	ND	ND	ND	ND	3	0
DIC	17	0	16	0	ND	ND	ND	ND	10	0
TOTAL	46	8	47	8	ND	ND	ND	ND	37	14

	Villaverde		Final C. Alcalá		Casa de Campo		San Pablo *		Campisábalos *	
	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR
ENE	2	0	9	0	4	0	0	0	ND	ND
FEB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0	ND	ND
MAR	1	0	10	5	7	5	0	0	ND	ND
ABR	0	0	0	0	0	0	0	0	ND	ND
MAY	0	0	0	0	0	0	0	0	ND	ND
JUN	0	0	0	2	0	2	0	1	ND	ND
JUL	5	3	2	2	0	0	0	1	ND	ND
AGO	4	1	1	2	2	0	0	1	ND	ND
SEP	3	0	13	2	0	0	0	2	ND	ND
OCT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0	ND	ND
NOV	17	0	6	0	1	0	0	0	ND	ND
DIC	22	0	13	0	7	0	0	0	ND	ND
TOTAL	54	4	54	13	21	7	0	5	ND	ND

Tabla IV-IV. Resultados de la interpretación del origen de las superaciones del valor límite diario de la Directiva europea de calidad del aire 1999/30/CE, ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) ó de su equivalente ($70 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$) en SAN PABLO y CAMPISÁBALOS, con la especificación de las superaciones producidas en eventos africanos (AFR) y no africanos (NO-AFR) para el año 1999. ND, datos no disponibles.

	P. Recoletos		Gta. Carlos V		Pza. España		Fdez. Ladreda		Pza. Castilla	
	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR
ENE	9	0	9	2	7	2	14	1	5	2
FEB	7	0	5	0	6	0	14	0	2	0
MAR	5	3	1	2	1	1	5	3	0	2
ABR	2	0	0	0	2	0	4	0	0	0
MAY	6	0	3	0	9	0	3	0	2	0
JUN	2	4	1	3	1	2	2	3	1	3
JUL	9	6	5	4	2	5	8	5	6	6
AGO	8	3	0	2	2	3	2	3	1	2
SEP	8	0	1	0	1	0	11	0	0	0
OCT	10	3	4	1	1	2	7	3	1	2
NOV	6	0	3	0	4	0	10	0	3	0
DIC	8	4	9	4	4	3	8	4	6	4
TOTAL	80	23	41	18	40	18	88	22	27	21

	Villaverde		Final C. Alcalá		Casa de Campo		San Pablo *		Campisábalos *	
	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR
ENE	20	2	7	2	1	1	0	1	0	1
FEB	17	0	4	0	0	0	0	0	0	0
MAR	3	5	0	0	0	0	0	0	0	0
ABR	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MAY	7	0	0	0	0	0	0	1	0	0
JUN	1	5	0	1	0	0	0	0	0	0
JUL	10	6	2	2	2	3	0	1	0	0
AGO	7	3	2	2	1	3	0	1	0	2
SEP	6	0	0	0	1	0	0	0	0	0
OCT	7	3	2	2	0	2	0	1	0	0
NOV	12	0	3	0	0	0	0	0	0	0
DIC	8	3	7	3	4	1	0	0	0	0
TOTAL	101	27	27	12	9	10	0	5	0	3

Tabla IV-V. Resultados de la interpretación del origen de las superaciones del valor límite diario de la Directiva europea de calidad del aire 1999/30/CE, ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) ó de su equivalente ($70 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$) en SAN PABLO y CAMPISÁBALOS, con la especificación de las superaciones producidas en eventos africanos (AFR) y no africanos (NO-AFR) para el año 2000. ND, datos no disponibles.

	P. Recoletos		Gta. Carlos V		Pza. España		Fdez. Ladreda		Pza. Castilla	
	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR
ENE	20	0	14	0	10	0	19	0	9	0
FEB	11	1	8	1	15	3	14	1	10	1
MAR	2	8	3	5	5	7	4	9	4	6
ABR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MAY	0	1	0	0	5	3	0	1	0	1
JUN	4	1	0	1	8	2	1	1	1	1
JUL	1	7	0	1	5	6	0	6	0	3
AGO	8	5	2	3	13	7	5	7	2	5
SEP	11	3	8	3	17	3	10	2	6	3
OCT	7	3	6	3	6	3	7	3	5	1
NOV	4	0	3	0	0	0	4	0	2	0
DIC	4	0	10	0	3	0	11	0	8	0
TOTAL	72	29	54	17	87	34	75	30	47	21

	Villaverde		Final C. Alcalá		Casa de Campo		San Pablo *		Campisábalos *	
	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR	NO-AFR	AFR
ENE	20	0	10	0	2	0	ND	ND	0	0
FEB	17	2	12	1	1	1	ND	ND	0	0
MAR	5	9	2	7	1	6	ND	ND	1	2
ABR	1	0	0	0	0	0	ND	ND	0	0
MAY	1	4	0	0	0	0	ND	ND	0	0
JUN	8	1	0	1	0	2	ND	ND	0	0
JUL	2	8	0	3	0	2	ND	ND	0	1
AGO	6	7	2	5	2	5	ND	ND	0	2
SEP	12	3	5	3	5	1	ND	ND	2	0
OCT	9	3	5	1	1	1	ND	ND	1	0
NOV	7	0	1	0	0	0	ND	ND	0	0
DIC	10	0	3	0	2	0	ND	ND	0	0
TOTAL	98	37	40	21	14	18	ND	ND	4	5

APÉNDICE V

Tabla V.I. Concentraciones, medias, máximas y mínimas, de los componentes mayores y traza de PM₁₀ y PM_{2.5} determinados en la estación de ESCUELAS AGUIRRE entre Junio - 1999 y Junio - 2000. N, número de muestras analizadas; C_{no-mineral}, carbono no-mineral; nmSO₄²⁻, sulfato no marino; mSO₄²⁻, sulfato marino. Sumatorio, suma de los niveles de compuestos analizados; % analizado, relación porcentual entre la concentración gravimétrica y la suma de los compuestos analizados; Indeterminado, diferencia entre los niveles gravimétricos y la suma de los compuestos determinados.

		PM ₁₀			PM _{2.5}		
		Media	Max.	Min.	Media	Max.	Min.
PM	µg m ⁻³	47.68	112.93	20.23	34.14	80.57	18.12
N		67			38		
C_{no-mineral}	µg m ⁻³	14.98	52.10	1.85	14.34	46.49	0.79
CO₃²⁻	µg m ⁻³	3.49	11.10	0.84	1.21	2.98	0.26
SiO₂	µg m ⁻³	4.56	19.42	0.95	1.80	5.55	0.25
Al₂O₃	µg m ⁻³	1.82	7.77	0.38	0.72	2.22	0.10
Ca	µg m ⁻³	1.92	5.86	0.48	0.66	1.57	0.13
K	µg m ⁻³	0.39	1.45	0.08	0.21	0.50	0.00
Na	µg m ⁻³	0.31	0.80	0.10	0.13	0.33	0.05
Mg	µg m ⁻³	0.25	0.93	0.05	0.09	0.28	0.02
Fe	µg m ⁻³	1.93	4.25	0.45	0.57	1.31	0.21
nmSO₄²⁻	µg m ⁻³	4.38	11.29	1.48	3.77	9.28	1.37
mSO₄²⁻	µg m ⁻³	0.08	0.20	0.02	0.03	0.08	0.01
NO₃⁻	µg m ⁻³	2.09	10.34	0.57	1.33	4.15	0.32
Cl	µg m ⁻³	0.38	1.16	< 0.005	0.42	1.09	0.09
NH₄⁺	µg m ⁻³	1.15	4.09	0.33	1.41	3.52	0.54
Pb	ng m ⁻³	118	388	44	99	330	40
Cu	ng m ⁻³	112	301	24	41	102	14
Zn	ng m ⁻³	93	294	32	59	141	11
Ba	ng m ⁻³	82	196	18	29	70	4
Ti	ng m ⁻³	56	224	10	21	71	4
P	ng m ⁻³	56	113	14	34	79	5
Mn	ng m ⁻³	22	54	8	8	20	2
Cr	ng m ⁻³	9	125	< 1	2	5	< 1
Sr	ng m ⁻³	8	30	2	3	7	1
Ni	ng m ⁻³	4	45	< 1	2	5	< 1
V	ng m ⁻³	4	23	< 2	3	13	< 2
Sumatorio	µg m ⁻³	38.2			27.0		
Analizado	%	80.1			79.1		
Indeterminado	µg m ⁻³	9.5			7.14		

Tabla V.II. Concentraciones, medias, máximas y mínimas, de los componentes mayores y traza de PM₁₀ y PM_{2.5} determinados simultáneamente en la estación de ESCUELAS AGUIRRE entre Agosto - 1999 y Junio - 2000. N, número de muestras analizadas; C_{no-mineral}, carbono no-mineral; nmSO₄²⁻, sulfato no marino; mSO₄²⁻, sulfato marino. Sumatorio, suma de los niveles de compuestos analizados; % analizado, relación porcentual entre la concentración gravimétrica y la suma de los compuestos analizados; Indeterminado, diferencia entre los niveles gravimétricos y la suma de los compuestos determinados.

		PM ₁₀			PM _{2.5}		
		Media	Max.	Min.	Media	Max.	Min.
PM	µg/m ³	44.7	112.93	20.23	34.4	80.57	18.12
N		36			36		
C_{no-mineral}	µg m ⁻³	14.7	52.10	1.85	14.8	46.49	0.79
CO₃²⁻	µg m ⁻³	3.1	6.53	1.18	1.2	2.98	0.26
SiO₂	µg m ⁻³	3.9	9.29	1.02	1.7	5.55	0.25
Al₂O₃	µg m ⁻³	1.55	3.72	0.41	0.70	2.22	0.10
Ca	µg m ⁻³	1.73	3.59	0.63	0.64	1.52	0.13
K	µg m ⁻³	0.34	0.76	0.08	0.20	0.50	0.00
Na	µg m ⁻³	0.30	0.67	0.10	0.13	0.30	0.05
Mg	µg m ⁻³	0.22	0.47	0.09	0.09	0.28	0.02
Fe	µg m ⁻³	1.87	4.23	0.79	0.57	1.31	0.21
nmSO₄²⁻	µg m ⁻³	4.1	11.29	1.48	3.6	7.20	1.37
mSO₄²⁻	µg m ⁻³	0.08	0.17	0.02	0.03	0.08	0.01
NO₃⁻	µg m ⁻³	2.0	5.01	0.57	1.4	4.15	0.32
Cl	µg m ⁻³	0.44	1.08	0.01	0.42	1.09	0.09
NH₄⁺	µg m ⁻³	1.0	2.08	0.40	1.4	3.52	0.54
Pb	ng m ⁻³	118	388	44	102	330	40
Cu	ng m ⁻³	112	301	46	42	102	14
Zn	ng m ⁻³	91	294	32	61	141	11
Ba	ng m ⁻³	81	196	35	29	70	4
Ti	ng m ⁻³	50	121	16	21	71	4
P	ng m ⁻³	54	108	14	35	79	5
Mn	ng m ⁻³	21	50	11	8	20	2
Cr	ng m ⁻³	7	17	3	2	5	0.5
Sr	ng m ⁻³	8	28	3	3	7	1
Ni	ng m ⁻³	3	13	1	2	5	0
V	ng m ⁻³	4	23	1	3	13	0.4
Sumatorio	µg m ⁻³	38.9	99.8	19.2	30.0	74.1	10.3
Analizado	%	89.8	100.0	54.2	89.1	100.0	39.9
Indeterminado	µg m ⁻³	5.7	35.0	0.0	4.4	19.3	0.0

Tabla V.III. Concentraciones, medias, máximas y mínimas, de los componentes mayores y traza de PM₁₀ determinados en la estación de ALCOBENDAS desde Enero a Diciembre de 2001. N, número de muestras simultáneas analizadas; C_{no-mineral}, carbono no-mineral; nmSO₄²⁻, sulfato no marino; mSO₄²⁻, sulfato marino. Sumatorio, suma de los niveles de compuestos analizados; Analizado, relación porcentual entre la concentración gravimétrica y la suma de los compuestos analizados; Indeterminado, diferencia entre los niveles gravimétricos y la suma de los compuestos analizados.

		Media	Max	Min			Media	Max	Min
PM ₁₀	µg/m ³	32.2	127.0	8.0	Li	ng/m ³	0.3	1.2	<0.05
N		84			Be	ng/m ³	0.1	0.2	<0.05
C _{no-mineral}	µg/m ³	8.64	37.30	2.85	Sc	ng/m ³	0.2	1.2	<0.05
CO ₃ ²⁻	µg/m ³	2.12	7.23	0.29	Ti	ng/m ³	31	136	3
SiO ₂	µg/m ³	3.27	15.97	0.26	V	ng/m ³	4	15	<0.01
Al ₂ O ₃	µg/m ³	1.09	5.32	0.09	Cr	ng/m ³	3	8	<0.5
Ca	µg/m ³	1.16	3.70	0.14	Mn	ng/m ³	10	35	1
K	µg/m ³	0.30	1.01	0.04	Co	ng/m ³	0.2	0.7	<0.01
Na	µg/m ³	0.38	1.38	0.02	Ni	ng/m ³	2	6	0.3
Mg	µg/m ³	0.15	0.67	0.02	Cu	ng/m ³	28	106	1
Fe	µg/m ³	0.54	1.84	0.07	Zn	ng/m ³	98	1745	6
P	µg/m ³	0.02	0.07	0.01	Ga	ng/m ³	0.2	1.0	<0.01
nmSO ₄ ²⁻	µg/m ³	2.87	9.65	0.27	Ge	ng/m ³	0.2	0.8	<0.05
mSO ₄ ²⁻	µg/m ³	0.10	0.35	0.01	As	ng/m ³	0.7	3.3	<0.01
NO ₃ ⁻	µg/m ³	1.98	16.70	0.25	Se	ng/m ³	0.5	2.6	<0.01
Cl ⁻	µg/m ³	0.72	2.78	0.17	Rb	ng/m ³	1	4	0.2
NH ₄ ⁺	µg/m ³	1.53	6.70	0.40	Sr	ng/m ³	4	18	<0.05
Sumatorio	µg/m ³	25.1	89.8	6.9	Y	ng/m ³	0.2	0.7	<0.05
Analizado	%	79	99	67	Zr	ng/m ³	3	16	<0.05
Indeterminado	µg/m ³	7.1	37.2	0.2	Nb	ng/m ³	0.1	0.8	<0.05
					Mo	ng/m ³	4	16	<0.05
					Cd	ng/m ³	0.3	1.7	<0.05
					Sn	ng/m ³	2	9	<0.05
					Sb	ng/m ³	6	35	1
					Cs	ng/m ³	0.1	0.3	<0.05
					Ba	ng/m ³	24	168	1
					La	ng/m ³	0.27	1.24	<0.05
					Ce	ng/m ³	0.61	2.72	0.02
					Pr	ng/m ³	0.06	0.36	<0.01
					Nd	ng/m ³	0.26	1.46	<0.01
					Sm	ng/m ³	0.06	0.18	<0.01
					Eu	ng/m ³	0.02	0.12	<0.01
					Gd	ng/m ³	0.10	0.35	<0.01
					Tb	ng/m ³	0.03	0.08	<0.01
					Dy	ng/m ³	0.06	0.18	<0.01
					Ho	ng/m ³	0.03	0.09	<0.01
					Er	ng/m ³	0.04	0.13	<0.01
					Tm	ng/m ³	0.01	0.04	<0.01
					Yb	ng/m ³	0.05	0.13	<0.01
					Lu	ng/m ³	0.01	0.05	<0.01
					Hf	ng/m ³	0.1	0.8	<0.01
					Ta	ng/m ³	0.1	0.6	<0.01
					W	ng/m ³	0.3	2.8	<0.01
					Tl	ng/m ³	0.1	0.7	<0.05
					Pb	ng/m ³	23	159	2
					Bi	ng/m ³	0.1	0.6	<0.05
					Th	ng/m ³	0.2	1.4	<0.05
					U	ng/m ³	0.3	1.7	<0.05

Tabla V.IV. Concentraciones, medias, máximas y mínimas, de los componentes mayores y traza de PM_{2.5} determinados en la estación de ALCOBENDAS desde Enero a Diciembre de 2001. N, número de muestras simultáneas analizadas; C_{no-mineral}, carbono no-mineral; nmSO₄²⁻, sulfato no marino; mSO₄²⁻, sulfato marino. Sumatorio, suma de los niveles de compuestos analizados; Analizado, relación porcentual entre la concentración gravimétrica y la suma de los compuestos analizados; Indeterminado, diferencia entre los niveles gravimétricos y la suma de los compuestos analizados.

		Media	Max	Min			Media	Max	Min
PM _{2.5}	µg/m ³	24.9	94.0	7.2	Li	ng/m ³	0.1	0.3	<0.05
N		34			Be	ng/m ³	0.03	0.21	<0.05
C _{no-mineral}	µg/m ³	9.30	46.67	2.76	Sc	ng/m ³	0.32	1.36	<0.05
CO ₃ ²⁻	µg/m ³	0.63	1.43	0.23	Ti	ng/m ³	11	40	0.74
SiO ₂	µg/m ³	1.02	3.57	0.10	V	ng/m ³	2	11	<0.01
Al ₂ O ₃	µg/m ³	0.34	1.19	0.03	Cr	ng/m ³	1	7	<0.01
Ca	µg/m ³	0.32	0.67	0.07	Mn	ng/m ³	4	11	0.56
K	µg/m ³	0.15	0.64	0.03	Co	ng/m ³	0.11	0.58	<0.01
Na	µg/m ³	0.15	0.43	0.02	Ni	ng/m ³	2	7	0.41
Mg	µg/m ³	0.06	0.17	0.01	Cu	ng/m ³	24	82	2
Fe	µg/m ³	0.17	0.37	0.01	Zn	ng/m ³	35	171	6
P	µg/m ³	0.01	0.03	0.00	Ga	ng/m ³	0.1	0.4	<0.01
nmSO ₄ ²⁻	µg/m ³	2.81	10.40	0.72	Ge	ng/m ³	0.2	1.0	<0.05
mSO ₄ ²⁻	µg/m ³	0.04	0.11	0.005	As	ng/m ³	0.5	3.1	<0.01
NO ₃ ⁻	µg/m ³	1.28	16.79	0.13	Se	ng/m ³	0.5	2.9	<0.01
Cl ⁻	µg/m ³	0.40	1.06	0.15	Rb	ng/m ³	0.6	1.9	0.03
NH ₄ ⁺	µg/m ³	1.35	8.65	0.31	Sr	ng/m ³	1	3	<0.05
					Y	ng/m ³	0.1	0.4	<0.05
					Zr	ng/m ³	2.1	7.2	<0.05
Sumatorio	µg/m ³	18.2	85.9	6.5	Nb	ng/m ³	0.1	0.3	<0.05
Analizado	%	74	105	45	Mo	ng/m ³	3	13	<0.05
Indeterminado	µg/m ³	6.8	22.4	0	Cd	ng/m ³	0.3	1.3	<0.05
					Sn	ng/m ³	1	6	<0.05
					Sb	ng/m ³	2.8	9.8	0.2
					Cs	ng/m ³	0.04	0.12	<0.05
					Ba	ng/m ³	17	33	<0.01
					La	ng/m ³	0.16	0.44	<0.05
					Ce	ng/m ³	0.32	0.90	<0.05
					Pr	ng/m ³	0.07	0.19	<0.01
					Nd	ng/m ³	0.17	0.46	<0.01
					Sm	ng/m ³	0.06	0.32	<0.01
					Eu	ng/m ³	0.02	0.04	<0.01
					Gd	ng/m ³	0.08	0.29	<0.01
					Tb	ng/m ³	0.03	0.09	<0.01
					Dy	ng/m ³	0.05	0.16	<0.01
					Ho	ng/m ³	0.02	0.06	<0.01
					Er	ng/m ³	0.03	0.17	<0.01
					Tm	ng/m ³	0.01	0.06	<0.01
					Yb	ng/m ³	0.05	0.20	<0.01
					Lu	ng/m ³	0.02	0.05	<0.01
					Hf	ng/m ³	0.14	0.73	<0.01
					Ta	ng/m ³	0.04	0.49	<0.01
					W	ng/m ³	0.4	2.8	<0.01
					Tl	ng/m ³	0.2	0.6	<0.05
					Pb	ng/m ³	19	103	3
					Bi	ng/m ³	0.2	0.5	<0.05
					Th	ng/m ³	0.3	1.5	<0.05
					U	ng/m ³	0.3	1.4	<0.05

Tabla V.V. Niveles medios, máximos y mínimos de componentes mayores y traza en PM₁₀ y PM_{2.5}, determinados simultáneamente en la estación de ALCOBENDAS desde Enero a Diciembre de 2001. N, número de muestras simultáneas analizadas; C_{no-mineral}, carbono no-mineral; nmSO₄²⁻, sulfato no marino; mSO₄²⁻, sulfato marino. Sumatorio, suma de los niveles de compuestos analizados; Analizado, relación porcentual entre la concentración gravimétrica y la suma de los compuestos analizados; Indeterminado, diferencia entre los niveles gravimétricos y la suma de los compuestos analizados.

		PM ₁₀			PM _{2.5}		
		Media	Max	Min	Media	Max	Min
N		31			31		
PM	µg/m ³	34.4	127.0	12.0	25.7	94	7.2
C _{no-mineral}	µg/m ³	9.46	37.30	3.00	9.72	46.7	3.3
CO ₃ ²⁻	µg/m ³	2.20	4.53	0.54	0.63	1.4	0.2
SiO ₂	µg/m ³	3.57	10.51	0.30	1.03	3.6	0.1
Al ₂ O ₃	µg/m ³	1.19	3.50	0.10	0.34	1.2	0.0
Ca	µg/m ³	1.21	2.61	0.15	0.32	0.7	0.1
K	µg/m ³	0.33	0.97	0.09	0.16	0.6	0.0
Na	µg/m ³	0.42	1.38	0.05	0.14	0.4	0.0
Mg	µg/m ³	0.16	0.40	0.04	0.06	0.2	0.0
Fe	µg/m ³	0.59	1.63	0.07	0.17	0.4	0.0
P	µg/m ³	0.03	0.07	0.01	0.01	0.0	0.0
nmSO ₄ ²⁻	µg/m ³	2.96	9.65	0.37	2.77	7.1	0.8
mSO ₄ ²⁻	µg/m ³	0.10	0.35	0.01	0.04	0.1	0.0
NO ₃ ⁻	µg/m ³	2.10	16.70	0.42	1.37	16.8	0.2
Cl ⁻	µg/m ³	0.77	2.78	0.24	0.41	1.1	0.2
NH ₄ ⁺	µg/m ³	1.53	6.70	0.42	1.42	8.7	0.3
Sumatorio	µg/m ³	26.9	89.8	9.4	18.7	89.2	5.3
Analizado	%	79	99	67	73	95	73
Indeterminado	µg/m ³	7.6	37.3	0.2	7.03	4.78	1.9

Tabla V.V. Continuación.

		PM ₁₀			PM _{2.5}		
		Media	Max	Min	Media	Max	Min
Li	ng/m3	0.4	1.2	<0.05	0.1	0.3	<0.05
Be	ng/m3	0.1	0.1	<0.05	0.1	0.2	<0.05
Sc	ng/m3	0.3	0.8	<0.05	0.3	1.1	<0.05
Ti	ng/m3	34	99	3	11	40	1
V	ng/m3	4	12	<0.01	2	6	<0.01
Cr	ng/m3	2	7	<0.5	1	7	<0.01
Mn	ng/m3	10	26	1	4	11	1
Co	ng/m3	0.2	0.5	<0.01	0.1	0.6	<0.01
Ni	ng/m3	2	5	0.7	2	7	0.4
Cu	ng/m3	31	106	1	24	82	2
Zn	ng/m3	84	709	6	37	171	6
Ga	ng/m3	0.3	0.6	<0.01	0.1	0.4	<0.01
Ge	ng/m3	0.2	0.7	<0.05	0.2	0.8	<0.05
As	ng/m3	0.7	3.3	<0.01	0.4	3.1	<0.01
Se	ng/m3	0.5	2.6	<0.01	0.5	2.9	<0.01
Rb	ng/m3	1.4	2.9	0.2	0.6	1.9	<0.05
Sr	ng/m3	4	10	<0.05	1.4	3.3	<0.05
Y	ng/m3	0.2	0.5	<0.05	0.1	0.4	<0.05
Zr	ng/m3	4	15	<0.05	2	7	<0.05
Nb	ng/m3	0.1	0.3	<0.05	0.1	0.3	<0.05
Mo	ng/m3	3	16	<0.05	3	13	<0.05
Cd	ng/m3	0.3	1.7	<0.05	0.3	1.1	<0.05
Sn	ng/m3	2	9	<0.05	1	5	<0.05
Sb	ng/m3	7	35	1	3	9	0.2
Cs	ng/m3	0.1	0.2	<0.05	0.04	0.1	<0.05
Ba	ng/m3	29	154	3	17	33	<0.01
La	ng/m3	0.29	0.70	<0.05	0.15	0.36	<0.05
Ce	ng/m3	0.66	1.61	0.09	0.30	0.84	<0.05
Pr	ng/m3	0.07	0.17	<0.01	0.06	0.17	<0.01
Nd	ng/m3	0.29	0.83	<0.01	0.17	0.46	<0.01
Sm	ng/m3	0.07	0.17	<0.01	0.06	0.32	<0.01
Eu	ng/m3	0.02	0.12	<0.01	0.02	0.04	<0.01
Gd	ng/m3	0.10	0.23	<0.01	0.08	0.29	<0.01
Tb	ng/m3	0.03	0.07	<0.01	0.03	0.09	<0.01
Dy	ng/m3	0.06	0.18	<0.01	0.05	0.15	<0.01
Ho	ng/m3	0.02	0.07	<0.01	0.02	0.06	<0.01
Er	ng/m3	0.04	0.12	<0.01	0.03	0.17	<0.01
Tm	ng/m3	0.01	0.04	<0.01	0.01	0.06	<0.01
Yb	ng/m3	0.05	0.13	<0.01	0.05	0.20	<0.01
Lu	ng/m3	0.01	0.05	<0.01	0.02	0.05	<0.01
Hf	ng/m3	0.15	0.75	<0.01	0.15	0.73	<0.01
Ta	ng/m3	0.14	0.55	<0.01	0.04	0.49	<0.01
W	ng/m3	0.4	2.8	<0.01	0.4	2.8	<0.01
Tl	ng/m3	0.1	0.7	<0.05	0.2	0.6	<0.05
Pb	ng/m3	24	123	4	20	103	3
Bi	ng/m3	0.1	0.5	<0.05	0.2	0.5	<0.05
Th	ng/m3	0.3	1.4	<0.05	0.3	1.5	<0.05
U	ng/m3	0.4	1.2	<0.05	0.2	1.3	<0.05